

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-43786

(43) 公開日 平成9年(1997)2月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C	7/305		G 0 3 C	7/305
	1/825			1/825
	7/00	5 3 0		7/00
	7/392			7/392
				5 3 0
				A
				Z
審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 88 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-211297

(22) 出願日 平成7年(1995)7月28日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 松本 圭右

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 森垣 政和

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

(57) 【要約】

【課題】色再現性、鮮鋭度に優れた保存性の優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することである。

【解決手段】支持体上にそれぞれ少なくとも一層以上の青感光性ハロゲン化銀乳剤層、緑感光性ハロゲン化銀乳剤層、赤感光性ハロゲン化銀乳剤層及びイエローフィルター層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該感光性乳剤層に隣接するイエローフィルター層以外の層または該感光性乳剤層の少なくとも一層に実質的に非感光性の、粒子内部および表面の少なくとも一方がかぶらされたハロゲン化銀乳剤、およびコロイド銀の少なくとも1つを含有し、かつ少なくとも一層にD I R化合物を含有し、かつ少なくとも一層に還元性化合物を含有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体上にそれぞれ少なくとも一層以上の青感光性ハロゲン化銀乳剤層、緑感光性ハロゲン化銀乳剤層、赤感光性ハロゲン化銀乳剤層及びイエローフィルター層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該感光性乳剤層に隣接するイエローフィルター層以外の層または該感光性乳剤層の少なくとも一層に実質的に非感光性の、粒子内部および表面の少なくとも一方がかぶらされたハロゲン化銀乳剤、およびコロイド銀の少なくとも1つを含有し、かつ少なくとも一層に一般式〔A〕～〔E〕で表される化合物の少なくとも一種を含有し、かつ少なくとも一層に下記一般式〔I〕で表される化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラ

ー写真感光材料。

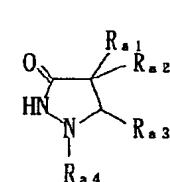
一般式〔I〕

$\text{Red}-(\text{L})_n-(\text{G})_m-(\text{Time})_t-\text{X}$

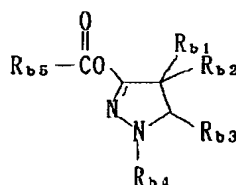
式中、Redは酸化還元母核またはその前駆体を表し、写真現像処理中に酸化されることによってはじめに $(\text{Time})_t-\text{X}$ が離脱することを可能ならしめる原子団を表す。TimeはRedの酸化体より離脱した後Xを放出する基を表し、Xは現像抑制剤を表す。Lは二価の連結基を表し、Gは酸性基を表す。nm、tはそれぞれ0または1を表す。ただし、 $n=1$ のとき、 $m=0$ であることはない。

一般式〔A〕～〔E〕

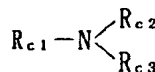
【化1】



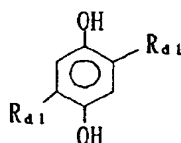
一般式〔A〕



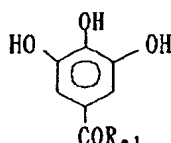
一般式〔B〕



一般式〔C〕



一般式〔D〕



一般式〔E〕

式中 R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{b1} および R_{b2} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子またはアルキル基を表す。 R_{a3} および R_{b3} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。 R_{a4} および R_{b4} は同一でも異なってもよく、それぞれアリール基を表し、 R_{b5} はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基を表す。 R_{c1} はヒドロキシ基または $-N(R_{c2}')$ (R_{c3}')を表し、 R_{c2} 、 R_{c3} 、 R_{c2}' および R_{c3}' は水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。ここで R_{c2} と R_{c3} 、 R_{c2} と R_{c2}' 、 R_{c2}' と R_{c3}' は互いに結合して5又は6員環を形成してもよい。 R_{d1} は炭素原子数10以上40以下の第2級または第3級アルキル基を表し、 R_{e1} はアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基を表す。ここで一般式〔A〕、〔B〕、〔C〕および〔E〕で表される各基の炭素数の総和は12以上である。

【請求項2】感光材料がカラー反転写真感光材料であることを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料に関し更に詳しくは色再現性及び鮮鋭度に優れかつ保存性に優れた感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、ハロゲン化銀写真感光材料における色再現性及び鮮鋭度等高画質に対する要求は従来にも増して高まっており、さらに感光材料の保存性においても改良が求められている。色再現性及び鮮鋭度を改善する目的でDIR化合物を用いることは現在一般に用いられている。

【0003】DIR化合物としては現像主薬酸化体と反応により現像抑制剤を放出する化合物、例えば特開平6-19078号に記載のDIRハイドロキノン化合物、もしくは特開昭64-88451号に記載のDIRヒドラジド化合物がある。

【0004】ところがこれらDIR化合物は感光材料の保存性を悪化させるという問題点を有しており、これを改良するため還元性化合物を併用する方法が特開昭50-133833に記載されている。しかしながらこの方法による保存性改良効果は不十分であり、さらに本来のDIR化合物の効果も低減してしまい、結果として感光材料のシャープネスの悪化を招くことがその後の検討の

結果わかり、更なる改良が必要となった。

【0005】一方撮影用のカラー反転写真材料においては、第一現像の処理時間を標準条件よりも延長して増感するいわゆる増感処理がしばしば行われ、感光材料が増感処理適性を持つことが要求されている。この増感処理適性を改良する手段として非感光性ハロゲン化銀粒子やコロイド銀を感光性乳剤層、あるいは感光性乳剤層の隣接層に添加する方法が知られており、例えば特開昭51-128528号、特開平3-113438号等に記載されている。

【0006】こうしたかぶらせたハロゲン化銀粒子やコロイド銀を添加することで確かに増感処理時の増感幅を大きくすることができるが、この方法を用いると乳剤のカブリが増えて反転感材の最高濃度が低下するため塗布する乳剤量を増やさざるを得ず、ここでもシャープネスの劣化が問題となり、従来の技術では増感処理適性、感光材料の画質および保存安定性を同時に満足することが難しかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第一の目的は色再現性、鮮鋭度に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することである。

【0008】本発明の第二の目的は保存性の優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は以下の手段により解決された。

(1) 支持体上にそれぞれ少なくとも一層以上の青感光性ハロゲン化銀乳剤層、緑感光性ハロゲン化銀乳剤層、赤感光性ハロゲン化銀乳剤層及びイエローフィルター層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該感光性乳剤層に隣接するイエローフィルター層以外の層または該感光性乳剤層の少なくとも一層に実質的に非感光性の、粒子内部および表面の少なくとも一方がかぶらされたハロゲン化銀乳剤、およびコロイド銀の少なくとも1つを含有し、かつ少なくとも一層に一般式〔A〕～〔E〕で表される化合物の少なくとも一種を含有し、かつ少なくとも一層に下記一般式〔I〕で表される化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式〔I〕

$\text{Red}-(\text{L})n-(\text{G})m-(\text{Time})t-\text{X}$

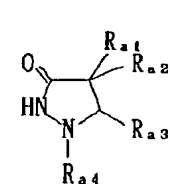
式中、Redは酸化還元母核またはその前駆体を表し、写真現像処理中に酸化されることによって一

(Time)t-Xが離脱することを可能ならしめる原子団を表す。TimeはRedの酸化体より離脱した後Xを放出する基を表し、Xは現像抑制剤を表す。Lは二価の連結基を表し、Gは酸性基を表す。nm、tはそれぞれ0または1を表す。ただし、n=1のとき、m=0であることはない。

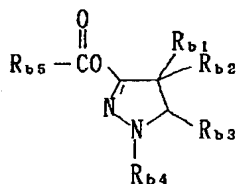
一般式〔A〕～〔E〕

【0010】

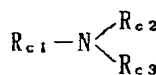
〔化2〕



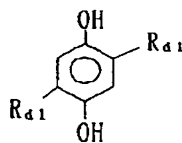
一般式〔A〕



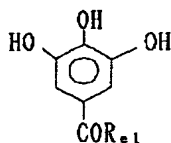
一般式〔B〕



一般式〔C〕



一般式〔D〕



一般式〔E〕

【0011】式中R_{a1}、R_{a2}、R_{b1}およびR_{b2}は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子またはアルキル基を表す。R_{a3}およびR_{b3}は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。R_{a4}およびR_{b4}は同一でも異なってもよく、それぞれアリール基を表し、R_{b5}はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基を表す。R_{c1}はヒドロキシ基または一

N(R_{c2}') (R_{c3}')を表し、R_{c2}、R_{c3}、R_{c3}' およびR_{c3}' は水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。ここでR_{c2}とR_{c3}、R_{c2}とR_{c2}'、R_{c2}'とR_{c3}' は互いに結合して5～6員環を形成してもよい。R_{d1}は炭素原子数10以上40以下の第2級または第3級アルキル基を表し、R_{e1}はアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基を表す。ここで一般式〔A〕、〔B〕、〔C〕および〔E〕で表

される各基の炭素数の総和は12以上である。

(2) 感光材料がカラー反転写真感光材料であることを特徴とする(1)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料

【0012】次に一般式(I)について詳細に説明する。

【0013】Redで示される酸化還元母核としては、Kendall-Pelz則に従うものであればよい。例えばハイドロキノン、カテコール、p-アミノフェノール、o-アミノフェノール、1,2-ナフタレンジオール、1,4-ナフタレンジオール、1,6-ナフタレンジオール、1,2-アミノナフトール、1,4-アミノナフトール、1,6-アミノナフトール、没食子酸エステル、没食子酸アミド、ヒドラジン、ヒドロキシルアミン、ピラゾリドン又はレダクトンがあげられる。

【0014】これらの酸化還元母核が有するアミノ基は炭素数1~25のスルホニル基、または炭素数1~25のアシル基で置換されていることが好ましい、スルホニル基としては置換または無置換の脂肪族スルホニル基、あるいは芳香族スルホニル基があげられる。またアシル基としては置換または無置換の脂肪族アシル基あるいは芳香族アシル基があげられる。Redの酸化還元母核上の水酸基またはアミノ基は、現像処理時に脱保護可能な保護基で保護されていてもよい。保護基の例としては、炭素数1~25のものであればよく、例えばアシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、さらには特開昭59-197037号、同59-201057号に記載されている保護基があげられる。さらにこの保護基は、可能な場合は以下に述べるRedの置換基と互いに結合して、5、6、あるいは7員環を形成してもよい。

【0015】Redで表される酸化還元母核は置換可能な位置が置換基で置換されていてもよい。これら置換基の例としては、炭素数25以下のものであればよく、例えばアルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アミド基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、スルファモイル基、スルホニル基、シアノ基、ハロゲン原子、アシル基、カルボキシル基、スルホ基、ニトロ基、複素環残基などがあげられる。これらの置換基はさらに以上述べた置換基で置換されていてもよい。またこれらの置換基は、それぞれ可能な場合は、互いに結合して飽和あるいは不飽和の炭素環、または飽和あるいは不飽和の複素環を形成してもよい。

【0016】Redの好ましい例としては、ハイドロキノン、カテコール、p-アミノフェノール、o-アミノフェノール、1,4-ナフタレンジオール、1,4-アミノナフトール、没食子酸エステル、没食子酸アミド、ヒドラジンなどがあげられる。Redとして特に好ましいものは、ハイドロキノン、カテコール、p-アミノフ

ェノール、o-アミノフェノール、ヒドラジンであり、最も好ましくはハイドロキノン及びヒドラジンである。

【0017】Lは2価の連結基を表し、好ましくはアルキレン、アルケニレン、アリーレン、オキシアルキレン、オキシアリーレン、アミノアルキレンオキシ、アミノアルケニルオキシ、アミノアリーレンキシおよび酸素原子が挙げられる。

【0018】Gは酸性基を表し、好ましくは-CO-、-CO-CO-、-CS-、-SO-、-SO₂-、-P(=O)(OR¹)-又は-C(=NR²)-である。ここでR¹はアルキル、アリール、又は複素環であり、R²は水素原子又はR¹と同義である。Gとして好ましくは、-CO-、-CO-CO-、-P(=O)(OR¹)-、又は-C(=NR²)-であり、更に好ましくは、-CO-、-CO-CO-であり、最も好ましくは-CO-である。

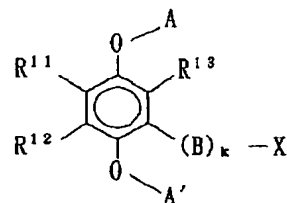
【0019】n、mは0又は1であり、Redの種類によってどちらが好ましいかは異なる。例えばRedがハイドロキノン、カテコール、アミノフェノール、ナフタレンジオール、アミノナフトール、没食子酸類の場合には、n=0が好ましく、より好ましくはn=m=0である。Redがヒドラジン、ヒドロキシルアミンの場合には、n=0、m=1が好ましく、Redがピラリドンの場合n=m=1が好ましい。

【0020】式(I)で表されるDIR化合物のうち、下記式(III)ないし(V)で表される化合物が好ましい。

式(III)

【0021】

【化3】



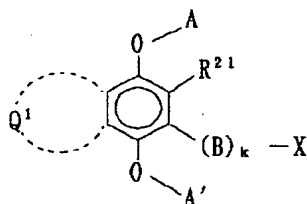
【0022】式(III)中、R¹¹はR¹⁴-N(R¹⁶)CO N(R¹⁵)-、R¹⁴OC(=O)N(R¹⁵)-、R¹⁴SO₂N(R¹⁵)-、R¹⁴-N(R¹⁶)SO₂N(R¹⁵)-、またはR¹⁷CONH-を表す。ここでR¹⁴はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基を表し、R¹⁵及びR¹⁶は水素原子、アルキル基、またはアリール基を表し、R¹⁷はカルボニル基に隣接する炭素原子にヘテロ原子が置換されていない炭素数2以上のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基あるいは複素環基を表し、R¹²及びR¹³は水素原子またはハメットの置換基定数σ_pが0.3以下の置換基を表し、Bはハイドロキノン母核酸化体より離脱後Xを放出する基を表し、Xは現像抑制剤残基を表し、kは整数を表し、A及びA'は水素原子またはアルカリで除去され

得る基を表す。

式 (IV)

【0023】

【化4】

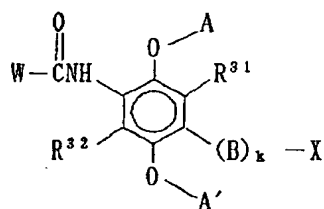


【0024】式 (IV) 中、 Q^1 は少なくとも一個のヘテロ原子を含み、結合する炭素原子とともに5員環以上の複素環を形成するに必要な原子群を表し、 R^{21} はハイドロキノ母核に置換可能な基を表し、 B 、 X 、 k 、 A 及び A' は式 (III) で述べたものと同義である。

式 (V)

【0025】

【化5】



【0026】式 (V) 中、 W は $-N(R^{33})-N(R^{34})-(J)_n-R^{35}$ 、 $-N(R^{36})-O-(J)_n-R^{37}$ 、 $-C(O)R^{33}$ を表す。 B 、 X 、 k 、 A 及び A' は一般式 (III) で述べたものと同義である。 R^{32} 及び R^{33} は水素原子またはハメットの置換基定数 σ_p が 0.3 以下の置換基を表す。 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{36} は水素原子、またはアルキル基を表し、 J は $-CO-$ または $-SO_2-$ であり、 n は 0 または 1 であり、 R^{35} 、 R^{37} はアルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基、または複素環基を表す。 R^{38} はアルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基、ヒドラジノ基を表す。

【0027】本発明の式 (III) についてさらに詳細に説明する。 R^{11} は $R^{14}-N(R^{16})CON(R^{15})-$ 、 $R^{14}OCON(R^{15})-$ 、 $R^{14}SO_2N(R^{15})-$ 、 $R^{14}-N(R^{16})SO_2N(R^{15})-$ または $R^{17}CONH-$ を表す。ここで R^{14} は置換あるいは無置換のアルキル基 (炭素数 1~30、例えばメチル、エチル、イソプロピル、デシル、ヘキサデシル、トリーブチル、シクロヘキシル、ベンジル)、置換あるいは無置換のアルケニル基 (炭素数 2~30、例えば 1-ブテニル、1-オクタデセニル)、置換あるいは無置換のアルキニル基 (炭素数 2~30、例えばエチニル、1-オクチニル)、置換あるいは無置換のアリール基 (炭素数 6~30、例えばフェニル、ナフチル、3-ドデカンアミドフェニル、3-

ヘキサデカンスルホンアミドフェニル、4-ドデシルオキシフェニル)、または複素環基 (N、O、S、Se のヘテロ原子の少なくとも一つを含む5員ないし20員のもので、例えば4-ピリジル、2-フリル、ピロロ、2-チアゾリル、2-オキサゾリル、2-イミダゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、ベンゾトリアゾリル、モルホリニル) を表す。 R^{14} で表わされる基が置換基を有する場合、その置換基としては、例えばアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルボン酸アミド基、スルホン酸アミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルバモイル基、アルコキシカルボニル基、スルファモイル基、スルホニル基、シアノ基、ハロゲン原子、アシル基、水酸基、カルボキシル基、スルホ基、ニトロ基または複素環基があげられる。

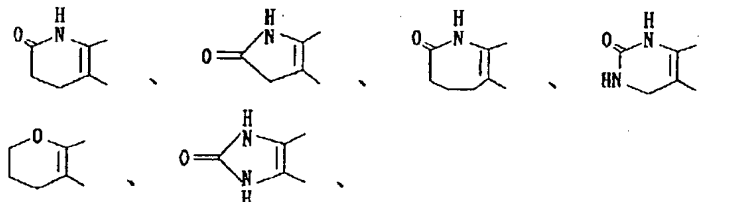
【0028】 R^{15} および R^{16} は同じでも異なってもよく、水素原子または R^{14} で示されたものを例として挙げるができる。

【0029】 R^{15} として好ましくは水素原子である。

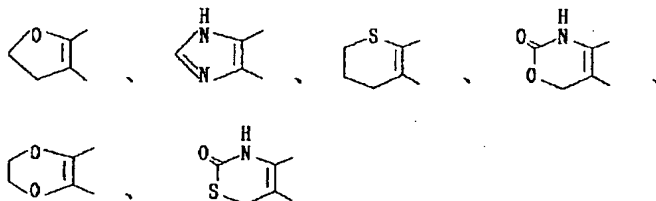
【0030】 R^{17} はカルボニル基に隣接する炭素原子にヘテロ原子が置換されていない炭素数 2 以上の置換あるいは無置換のアルキル基 (好ましくは炭素数 2~30、例えばエチル、ノニル、ペンタデシル、イソプロピル、トリーブチル、1-ヘキシルノニル、3-(2,5-ジ- α -ベンチルフェノキシ)プロピル、シクロヘキシル、ベンジル)、置換あるいは無置換のアルケニル基 (炭素数 2~30、例えばビニル、1-オクテニル、2-フェニルビニル)、置換あるいは無置換のアルキニル基 (炭素数 2~30、例えばエチニル、フェニルエチニル)、置換または無置換のアリール基 (炭素数 6~30、例えばフェニル、ナフチル、3,5-ビス(オクタデカンアミド)フェニル、2-ヘキサデカンスルホンアミドフェニル、4-ドデシルオキシフェニル)、または複素環基 (N、O、S、Se のヘテロ原子の少なくとも一つを含む5員ないし20員のもので、例えば3-ピリジル、2-フリル、3-チアゾリル、ベンゾトリアゾリル、ベンゾイミダゾリル) を表す。

【0031】 R^{17} で表わされる基が置換基を有する場合は、その置換基としては、 R^{14} の説明で述べた置換基があげられる。式 (I) 中の R^{12} および R^{13} としては、水素原子またはハメットの置換基定数 σ_p が 0.3 以下の置換基を表し、それらの例としてはアルキル基 (炭素数 1~30、例えばメチル、エチル、イソプロピル、トリーブチル、デシル、ヘキサデシル、シクロヘキシル、ベンジル、 α -オクチル)、アリール基 (炭素数 6~30、例えばフェニル、ナフチル)、アルコキシ基 (炭素数 1~30、例えばメトキシ、ヘキシルオキシ、ヘキサデシルオキシ、2-ドデシルオキシ、ベンジルオキシ)、アリーロキシ基 (炭素数 6~30、例えばアエノキシ、ナフトキシ)、アルキルチオ基 (炭素数 1~30、例え

ばメチルチオ、ヘキシルチオ、ドデシルチオ、ベンジルチオ)、アリールチオ基(炭素数6~30、例えばフェニルチオ、ナフチルチオ、2-ブチルオキシ-5-テオクチルフェニル)、アミド基(炭素数1~30、例えばアセトアミド、ブタンアミド、ヘキサデカンアミド、ベンズアミド)、スルホンアミド基(炭素数1~30、例えばメタンスルホンアミド、オクタンスルホンアミド、ヘキサデカンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド)、ウレイド基(炭素数1~30、例えば3-メチルウレイド、3-ドデシルウレイド、3-フェニルウレイド)、ウレタン基(炭素数2~30、例えばメトキシカルボニルアミノ、デシロキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ)、スルファモイルアミノ基(炭素数30以下、例えば3-メチルスルファモイルアミノ、3-フェニルスルファモイルアミノ)、ハロゲン原子(例えば塩素、臭素、フッ素)、ヒドロキシ基または $-(B)_k-X$ があげられる。



【0037】



【化7】

【0038】 R^{21} はハイドロキノン母核に置換可能な基であるが、具体的には一般式(IV)の R^{13} で述べた基の他に、置換または無置換のアシル基(好ましくは炭素数1~30である。例えばアセチル、オクタノイル、ベンゾイル、クロロアセチル、3-カルボキシアプロピオン、オクタデカノイル)、置換または無置換のアルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~30である。例えばメトキシカルボニル、オクチルオキシカルボニル、フェノキシカルボニル、オクタデシロキシカルボニル、メトキシエトキシカルボニル)、置換または無置換のカルバモイル基(好ましくは炭素数1~30である。例えば、カルバモイル、N-プロピルカルバモイル、N-ヘキサデシルカルバモイル、N-{3-(2,4-ジエト-ベンチルフェノキシ)プロピル}、N-フェニルカルバモイル、N-(3-ドデシロキシブチル)、ピロリジノカルボニル)、置換または無置換のスルファモイル基(好ましくは炭素数0~30である。例えばスルファモイル、ジブチルスルファモイル)、置換または無置換のスルホニル基(好ましくは炭素数1~30である。例えば、メタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、

【0032】 R^{12} および R^{13} は置換基を有していてもよく、それらの置換基の例としては、 R^{14} で説明した置換基をあげることができる。

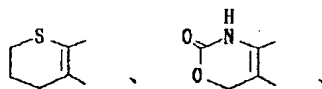
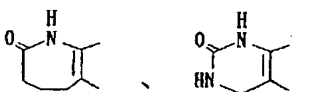
【0033】次に式(IV)について詳細に説明する。

【0034】式(IV)の Q^1 は、少なくとも1個のヘテロ原子を含む2価の基であり、それらの例としては、アミド結合、二価のアミノ基、エーテル結合、チオエーテル結合、イミノ結合、スルホニル基、カルボニル基、アルキレン基、アルケニレン基などが挙げられ、これらのうちの複数を組み合わせた基でもよく、これらは更に置換基を有していてもよい。ただし、 Q^1 にエーテル結合を含む場合は、5員環であることはない。

【0035】 Q^1 で完成した複素環の例としては以下のものがあげられる。

【0036】

【化6】



p-ドデシルベンゼンスルホニル)または複素環基(N, O, S, Seの少なくとも一つを含む5員ないし20員のものがある。例えば5-テトラゾリル、2-ベンゾオキサゾリル、2-チアゾリル、2-イミダゾリル、2-ピリジリル、モルホリノ)があげられる。本発明の式(V)についてを更に詳細に説明する。式中、Wは $-N(R^{33})-N(R^{34})-(J)_n-R^{35}-N(R^{36})-O-(J)_n-R^{37}-C(O)R^{38}$ を表わす。

R^{31} 、 R^{32} は水素原子又はハメットの置換基定数 σ_p が0.3以下の置換基を表わす(これらの置換基としては例えば、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基等が挙げられる)。 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{36} は水素原子又はアルキル基(炭素数1~10。例えばメチル、エチル、オクチル)を表わし、Jは $-CO-$ 又は $-SO_2-$ であり、nは0又は1であり、 R^{35} 、 R^{37} はアルキル基(炭素数1~20。例えばメチル、ヘキシル、オクタデシル)、アルコキシ基(炭素数1~20。例えばメトキシ、ブトキシ、ドデシロキシ)、アミノ基(炭

素数0~20。例えばアミノ、オクチルアミノ、ジブチルアミノ)、アラキル基(炭素数7~20。例えばペンジル、フェネチル)、アルケニル基(炭素数3~20。例えばアリル)、アリール基(炭素数6~20。例えばフェニル、ナフチル)又は複素環基(炭素数2~20。例えばピリジル、フリル)を表わす。R³⁸はアルコキシ基(炭素数1~20。例えばメトキシ、ブトキシ、エオキシロキシ)、アリーロキシ基(炭素数6~20。例えばフェノキシ、1-ナフチロキシ)、アミノ基(炭素数0~20。例えばアミノ、オクチルアミノ、ジブチルアミノ)、ヒドラジノ基(炭素数0~20。例えばヒドラジノ、N-ドデシルヒドラジノ)を表わす。上記で説明した基は更に別の置換基、例えばアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン原子、アリーロキシ基、アミド基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、水酸基、カルボキシ基、シアノ基等で置換されていても良い。

【0039】式(III)ないし(V)におけるA、A'、BおよびXについて詳細に説明する。式(III)ないし(V)においてAおよびA'がアルカリにより除去される基(以下、プレカーサー基という)を表すとき、該基の好ましいものとしてアシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、イミドイル基、オギザリル基、スルホニル基などの加水分解される基、米国特許第4,009,029号に記載の逆マイケル反応を利用した型のプレカーサー基、米国特許第4,310,612号に記載の環開裂反応の後、発生したアニオンを分子内求核基として利用する型のプレカーサー基、米国特許第3,674,478号、同3,932,480号もしくは同3,993,661号に記載のアニオンが共役系を介して電子移動しこれにより開裂反応を起こさせるプレカーサー基、米国特許第4,335,200号に記載の環開裂後反応したアニオンの電子移動により開裂反応を起こさせるプレカーサー基または米国特許第4,363,865号、同4,410,618号に記載のイミドメチル基を利用したプレカーサー基が挙げられる。

【0040】式(III)ないし(V)においてBで表される基は、ハイドロキノン母核が現像時に現像主薬酸化体により酸化されキノン体となった後、-(B)_k-Xとして放出され、さらにその後Xを放出する2価の基を表し、タイミング調節機能を有していてもよく、また、もう一分子の現像主薬酸化体と反応してXを放出するカプラーとなる基、あるいは酸化還元基であってもよい。ここでkが0の場合は、Xが直接ハイドロキノン母核に

結合している場合を意味し、kが2以上の場合には、同じかあるいは異なる2つ以上のBの組合せを表す。

【0041】Bがタイミング調節機能を有する基である場合、例えば米国特許第4,248,962号、同第4,409,323号、英国特許第2,096,783号、米国特許第4,146,396号、特開昭51-146828号、特開昭57-56837号に記載されているものがあげられる。Bは、これらに記載されているものから選ばれる二つ以上のものを組合せたものでもよい。タイミング調節基の好ましい例としては以下のものがあげられる。

(1)ヘミアセタールの開裂反応を利用する基:例えば、米国特許第4,146,396号、特開昭60-249148号及び同60-249149号に記載がある。

(2)分子内求核置換反応を利用して開裂反応を起こさせる基:例えば米国特許第4,248,962号に記載のタイミング基が挙げられる。

(3)共役系に沿った電子移動反応を利用して開裂反応を起こさせる基:例えば米国特許第4,409,323号または同4,421,845号にこのタイミング基の記載がある。

(4)エステル加水分解による開裂反応を利用する基:例えばこの基は西独公開特許第2,626,315号に記載のある連結基である。

(5)イミノケタールの開裂反応を利用する基:例えばこの基は米国特許第4,546,073号に記載のある連結基である。

【0042】Bで表される基が、カプラーあるいは酸化還元基である例としては、以下のものが挙げられる。

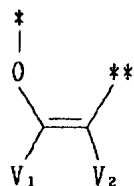
【0043】カプラーとしては、例えばフェノール型カプラーの場合では、水酸基の水素原子を除いた酸素原子でハイドロキノン母核と結合しているものである。また、5-ヒドロゾロン型カプラーの場合には、5-ヒドロキシピラゾールに互変異性した型のヒドロキシ基から水素原子を除いた酸素原子でハイドロキノン核と結合しているものである。これらは各々ハイドロキノン核より脱離して初めてカプラーとして機能し、現像薬酸化体と反応してそれらのカップリング位に結合したXを放出する。

【0044】Bがカプラーである場合の好ましい例としては、下記式(C-1)ないし(C-4)があげられる。

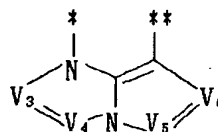
【0045】

【化8】

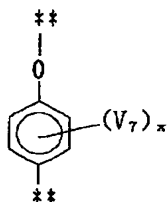
式 (C-1)



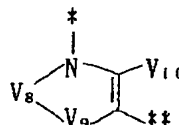
式 (C-2)



式 (C-3)



式 (C-4)



【0046】式中、 V_1 および V_2 は置換基を表し、 V_3 、 V_4 、 V_5 および V_6 は窒素原子または置換もしくは無置換のメチン基を表し、 V_7 は置換基を表し、 x は0ないし4の整数を表し、 x が複数のとき V_7 は同じものまたは異なるものを表し、2つの V_7 が連結して環を形成してもよい。 V_8 は $-CO-$ 基、 $-SO_2-$ 基、酸素原子または置換イミノ基を表し、 V_9 は $-V_8-N-C=C-$ とともに5員ないし8員環を構成するための非金属原子群を表し、 V_{10} は水素原子または置換基を表

す。ここで*はハイドロキノ核へ結合する位置を表わし、また**はXへ結合する位置を表わす。

【0047】式 (III) ないし (V) においてBで表される基が酸化還元基である場合、好ましくは下記式 (R-1) で表される。

式 (R-1)

【0048】
【化9】

式 (R-1) $*-P-(X'=Y)_n-Q-A$

【0049】式中、PおよびQはそれぞれ独立に酸素原子または置換もしくは無置換のイミノ基を表し、 n 個の X' およびYの少なくとも1個は $-X$ を置換基として有するメチン基を表し、その他の X' およびYは置換もしくは無置換のメチン基または窒素原子を表し、 n は1ないし3の整数を表し (n 個の X' 、 n 個のYは同じものもしくは異なるものを表す)、Aは水素原子またはアルカリにより除去される基を表し、式 (III) ないし式 (V) におけるAと同じ意味を持つ。ここでP、 X' 、

Y、QおよびAのいずれか2つの置換基が2価基となって連結し環を形成する場合も包含される。例えば $(X'=Y)_n$ がベンゼン環、ピリジン環などを形成する場合である。

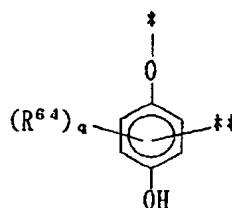
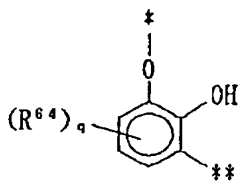
【0050】式 (R-1) で表される基において特に好ましい基は下記式 (R-2) または (R-3) で表されるものである。

【0051】

【化10】

式 (R-3)

式 (R-2)



【0052】式中、*印はハイドロキノ母核と結合する位置を表し、**印はXと結合する位置を表す。 R^{64} は置換基を表し、 r は0、1ないし3の整数を表す。 r が2以上のとき2つ以上の R^{64} は同じでも異なっているもよく、また2つの R^{64} が隣接する炭素上の置換基であるときにはそれぞれ2価基となって連結し環状構造を表

す場合も包含する。

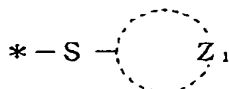
【0053】 R^{64} としては式 (IV) の R^{21} で述べたものがあげられる。

【0054】次にXについて説明する。

【0055】Xは現像抑制剤残基を意味する。Xの好ましい例としては、式 (X-1) で示される複素環に結合

するメルカプト基を有する化合物、あるいは式(X-2)で示されるイミノ銀を生成可能な複素環化合物があげられる。

式(X-1)



【0057】式中、 Z_1 は単環もしくは縮合環の複素環を形成するに必要な非金属原子群を表し、 Z_2 はNとともに単環もしくは縮合環の複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。これらの複素環は置換基を有してもよく、*はBに結合する位置を表す。 Z_1 および Z_2 で形成される複素環として更に好ましくは、ヘテロ原子として窒素、酸素、硫黄、セレンのうち少なくとも一種を含有する5員ないし8員の複素環であり、最も好ましくは5員又は6員の複素環である。

【0058】 Z_1 で示される複素環の例としては、例えばアゾール類(例えばテトラゾール、1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 3, 4-チアジアゾール、1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 3-チアゾール、1, 3-オキサゾール、イミダゾール、ベンゾチアゾール、ベンズオキサゾール、ベンズイミダゾール、ピロール、ピラゾール、インダゾール)、アザインデン類(例えばテトラザインデン、ペンタザインデン、トリアザインデン)、アジン類(例えばピリミジン、トリアジン、ピラジン、ピリダジン)があげられる。

【0059】 Z_2 で示される複素環の例としては、例えばトリアゾール類(例えば1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1, 2, 3-トリアゾール)、インダゾール、ベンズイミダゾール、アザインデン類(例えばテトラザインデン、ペンタアザインデン)、テトラゾールがあげられる。

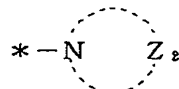
【0060】式(X-1)及び(X-2)で表される現像抑制剤は、その複素環置換基を有していてもよく、該置換基としては以下のものが好ましい。

【0061】すなわち R_{77} 基、 $R_{78}O$ -基、 $R_{77}S$ -基、 $R_{77}OCO$ -基、 $R_{77}OSO_2$ -基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、 $R_{77}SO_2$ -基、 $R_{78}CO$ -基、 $R_{77}COO$ -基、 $R_{77}SO_2N(R_{78})$ -基、 $R_{78}N(R_{79})SO_2$ -基、 $R_{78}N(R_{79})CO$ -基、 $R_{77}C(R_{78})=N$ -基、 $R_{77}N(R_{78})$ -基、 $R_{78}CON(R_{79})$ -基、 $R_{77}OCON(R_{78})$ -基、 $R_{78}N(R_{79})CON(R_{80})$ -基または $R_{77}SO_2O$ -基が挙げられる。ここで R_{77} は脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、 R_{78} 、 R_{79} および R_{80} は脂肪族基、芳香族基、複素環基または水素原子を表す。一分子中に R_{77} 、 R_{78} 、 R_{79} および R_{80} が2個以上あるとき、これらが連

【0056】

【化11】

式(X-2)



結して環(例えばベンゼン環)を形成してもよい。

【0062】式(X-1)で示される化合物の例としては、例えば置換あるいは無置換のメルカプトアゾール類(例えば1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-プロピル-5-メルカプトテトラゾール、1-ブチル-5-メルカプトテトラゾール、2-メチルチオ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、3-メチル-4-フェニル-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、1-(4-エチルカルバモイルフェニル)-2-メルカプトイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-フェニル-5-メルカプト-1, 3, 4-オキサジアゾール、1-{3-(3-メチルウレイド)フェニル}-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-ニトロフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、5-(2-エチルヘキサノイルアミノ)-2-メルカプトベンズイミダゾール)、置換あるいは無置換のメルカプトアザインデン類(例えば、6-メチル-4-メルカプト-1, 3, 3a, 7-テトラアザインデン、4, 6-ジメチル-2-メルカプト-1, 3, 3a, 7-テトラアザインデン)、置換あるいは無置換のメルカプトピリミジン類(例えば2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチル-6-ヒドロキシピリミジン)などがある。

【0063】イミノ銀を形成可能な複素環化合物としては、例えば置換あるいは無置換のトリアゾール類(例えば、1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-プロモベンゾトリアゾール、5-n-ブチルベンゾトリアゾール、5, 6-ジメチルベンゾトリアゾール)、置換あるいは無置換のインダゾール類(例えばインダゾール、5-ニトロインダゾール、3-ニトロインダゾール、3-クロロ-5-ニトロインダゾール)、置換あるいは無置換のベンズイミダゾール類(例えば5-ニトロベンズイミダゾール、5, 6-ジクロロベンズイミダゾール)があげられる。

【0064】またXは式(III)ないし式(V)のBから脱離して、いったん現像抑制性を有する化合物となった後、更にそれが現像液成分とある種の化学反応をおこして実質的に現像抑制性を有しないか、あるいは著しく

減少した化合物に変化するものであってもよい。このような化学反応を受ける官能基としては、例えばエステル基、カルボニル基、イミノ基、アンモニウム基、マイケル付加受容基、あるいはイミド基などがあげられる。

【0065】このような失活型現像抑制剤の例としては、例えば米国特許第4,477,563号、特開昭60-218644号、同60-221750号、同60-233650号、または同61-11743号に記載のある現像抑制剤残基が挙げられる。

【0066】これらのうちでも、特にエステル基を有するものが好ましい。具体的には、例えば1-(3-フェノキシカルボニルフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-フェノキシカルボニルフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(3-マレインイミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、5-フェノキシカルボニルベンゾトリアゾール、5-(4-シアノフェノキシカルボニル)ベンゾトリアゾール、2-フェノキシカルボニルメチルチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、5-ニトロ-3-フェノキシカルボニルイミダゾール、5-(2,3-ジクロロプロピロキシカルボニル)ベンゾトリアゾール、1-(4-ベンゾイルオキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、5-(2-メタンスルホニルエトキシカルボニル)-2-メルカプトベンゾチアゾール、5-シンナモイルアミノベンゾトリアゾール、1-(3-ビニルカルボニルフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、5-スクシンイミドメチルベンゾトリアゾール、2-(4-スクシンイミドフェニル)-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、6-フェノキシカルボニル-2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-(1-メトキシカルボニルエチルチオ)-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、2-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルメチルチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、2-(N-ヘキシルカルバモイルメトキシカルボニルメチルチオ)-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、5-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルベンゾトリアゾールがあげられる。

【0067】Xとして好ましくは、メルカプトアゾール類及びベンゾトリアゾール類である。メルカプトアゾールとしてはメルカプトテトラゾール類及び5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール類及び5-メルカプト-1,3,4-オキサジアゾール類が更に好ましい。

【0068】Xとして最も好ましくは5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール類である。

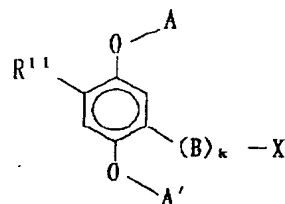
【0069】式(III)ないし式(V)において、kは好ましくは0,1または2である。

【0070】式(III)で示される化合物の中で、好ましい化合物は下記式(IIIa)で示される化合物である。

【0071】式(IIIa)

【0072】

【化12】



【0073】式(IIIa)においてR¹¹, B, X, A, A' およびkは式(III)のそれらと同じ意味を持つ。

【0074】式(IIIa)において好ましいR¹¹はR¹⁴-N(R¹⁶)CON(R¹⁵)-およびR¹⁴OCON(R¹⁵)-であり、R¹⁴, R¹⁵およびR¹⁶は前述と同じ意味を持つ。また式(IIc)において好ましいkは0または1である。

【0075】式(III)ないし式(V)においてAおよびA'は好ましくは水素原子である。

【0076】式(III)においてQ¹は好ましくは-N(R²⁸)-CO-Q²-で表され、Q²の例としては二価のアミノ基、エーテル結合、チオエーテル結合、アルキレン基、エチレン結合、イミノ結合、スルホニル基、カルボニル基、アリーレン基、二価の複素環基、これらの複数を組み合わせた基が挙げられる。

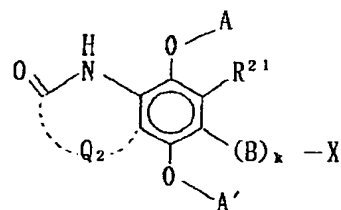
【0077】R²⁸は水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基であり、置換基を有してもよい。R²⁸として好ましくは水素原子である。式(IV)において、R²¹としては、水素原子またはハメットの置換基定数σ_pで0以上の置換基が好ましい。

【0078】Q¹を含む複素環の環員数としては5ないし7員環が好ましく、その中でも下記式(IVa)で示される化合物がさらに好ましい。

【0079】式(IVa)

【0080】

【化13】



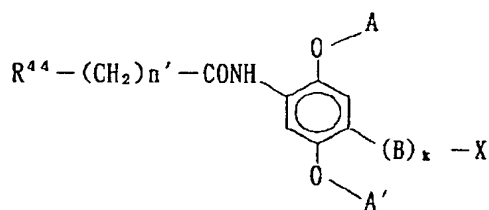
【0081】式(IVa)において、Q²は前述と同じ意味を持ちR²¹, A, A', B, Xおよびkは式(IV)と同義である。

【0082】式(IIIa)のR¹¹がR¹⁷CONH-であるとき、以下に示す式(IIIb)および(IIIc)である場合が好ましい。

【0083】式(IIIb)

【0084】

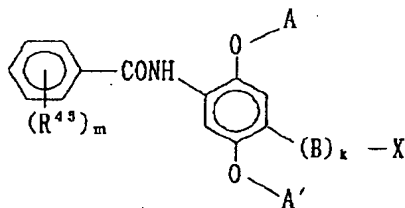
【化14】



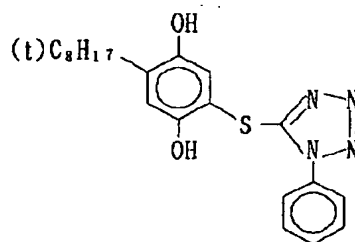
【0085】式(IIIc)

【0086】

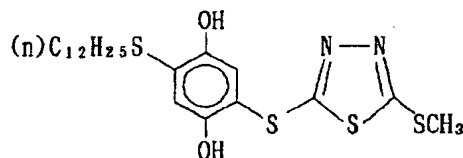
【化15】

【0087】式中、 R^{44} 、 R^{45} は置換基を表し、 n' は

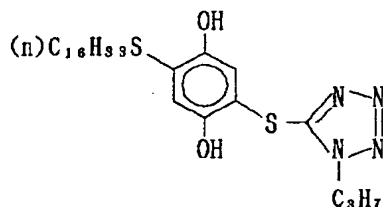
I-1



I-2



I-3



【0091】

2以上の整数、 s は1ないし5の整数を表し、 s が2以上の時、 R^{35} はそれぞれ同じであっても異なってもよい。 A 、 A' 、 B 、 X および k は式(III)のそれらと同義である。

【0088】 R^{44} および R^{45} としては、例えば式(III)が R^{44} の有する置換基として述べたものがあげられる。またこれらの置換基はさらに置換されていてもよい。式(IIIb)において、好ましい R^{44} は炭素数5ないし30の置換基であり、 n' として好ましくは2ないし5である。式(IIIc)において、 R^{45} の炭素数は5ないし30であることが好ましい。

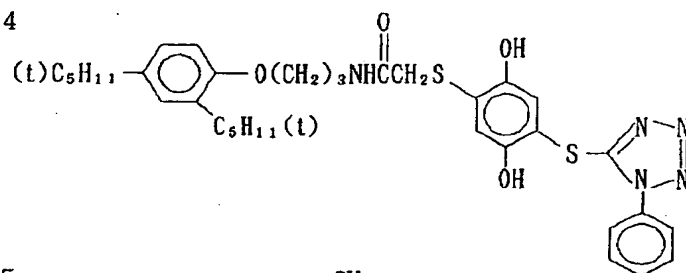
【0089】以下に一般式(I)で表される化合物の具体例を示すが、本発明で用いる化合物はこれらに限定されるわけではない。

【0090】

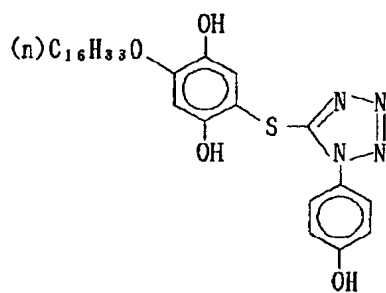
【化16】

【化17】

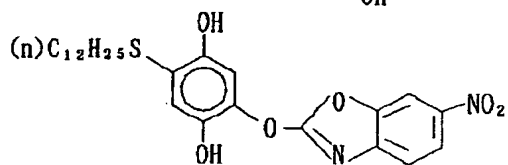
I-4



I-5



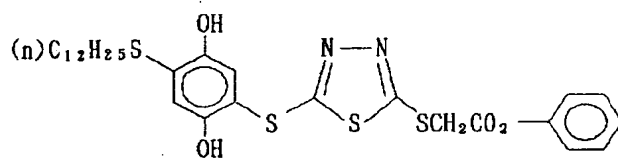
I-6



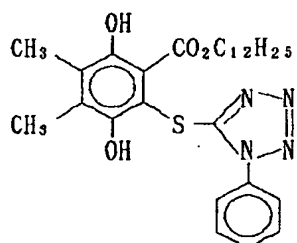
【0092】

【化18】

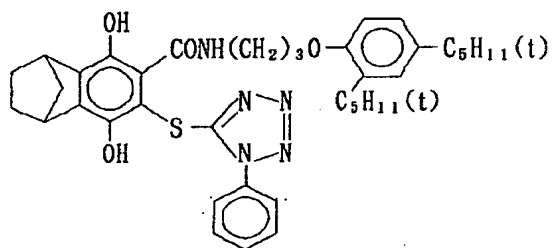
I-7



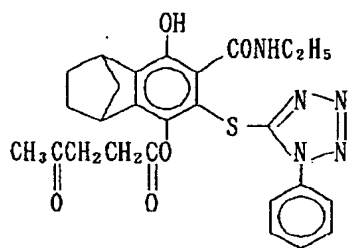
I-8



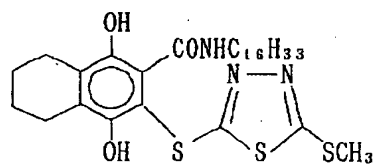
I-9



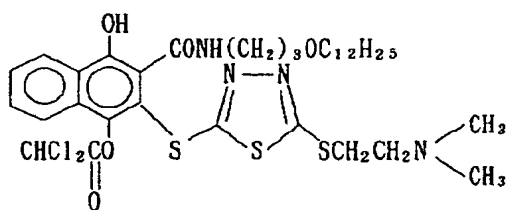
I-10



I-11



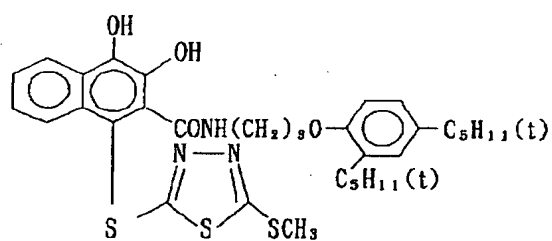
I-12



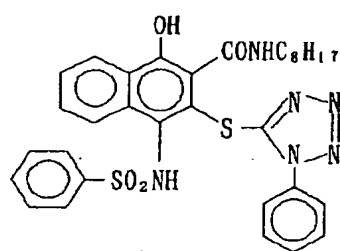
【0093】

【化19】

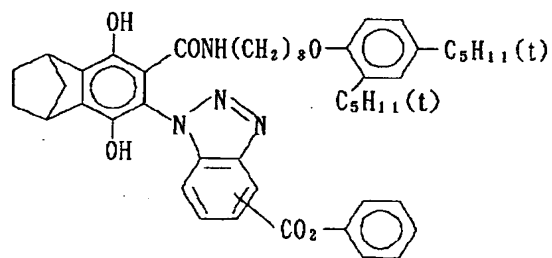
I-13



I-14



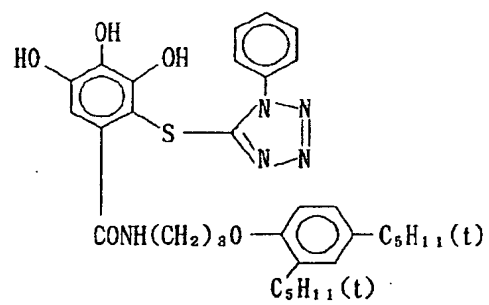
I-15



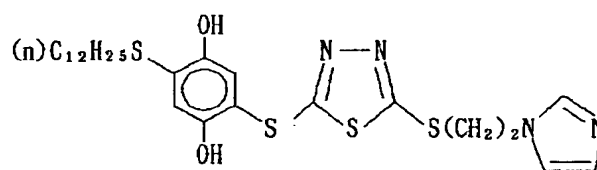
【0094】

【化20】

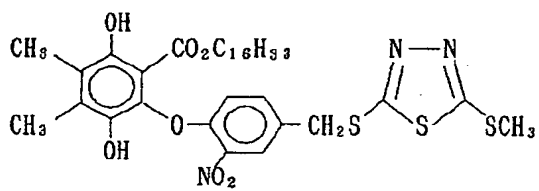
I-16



I-17



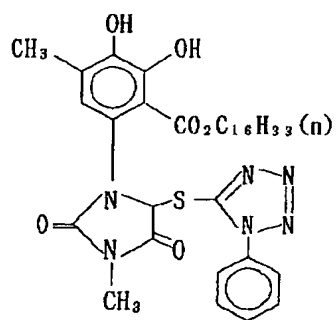
I-18



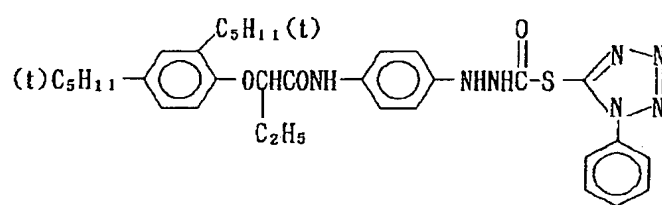
【0095】

【化21】

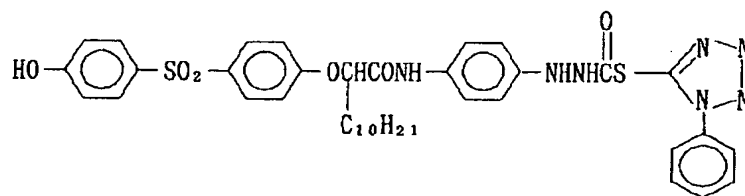
I-19



I-20



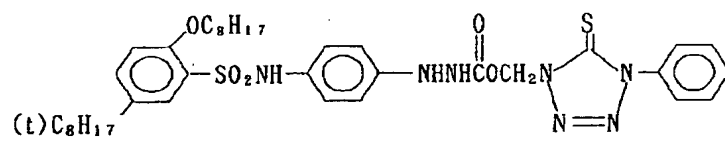
I-21



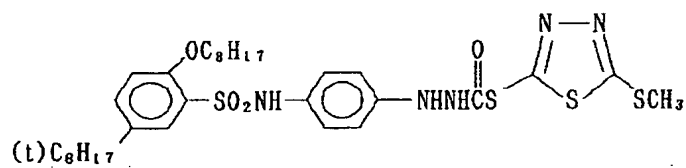
【0096】

【化22】

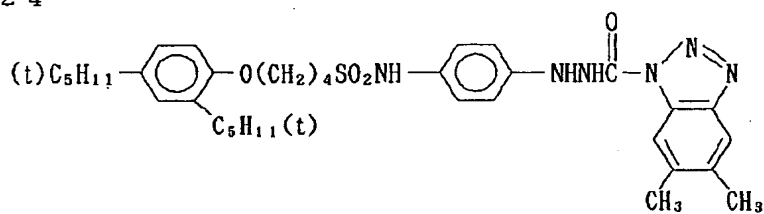
I-22



I-23



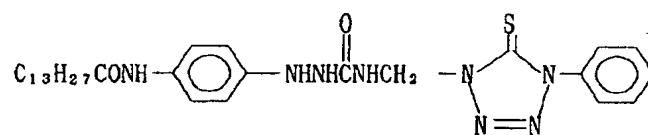
I-24



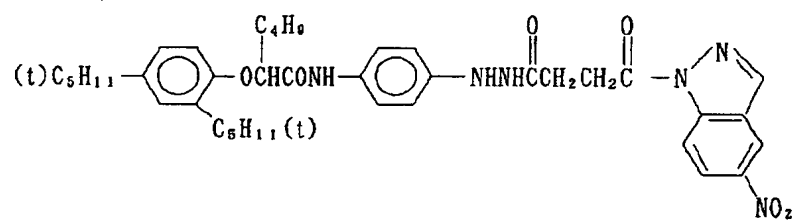
【0097】

【化23】

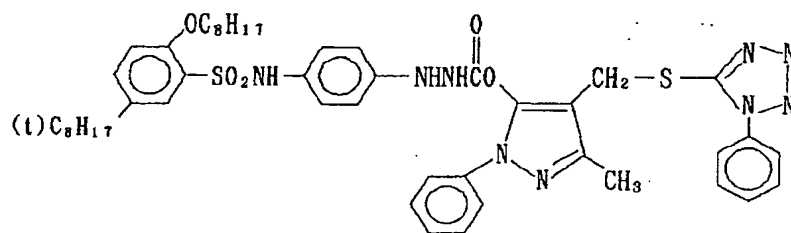
I - 25



I - 26



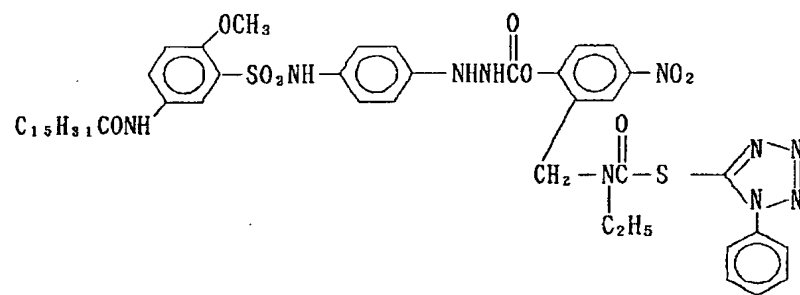
I - 27



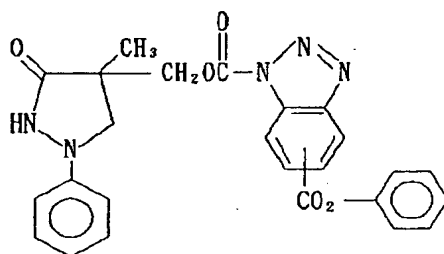
【0098】

【化24】

I - 28



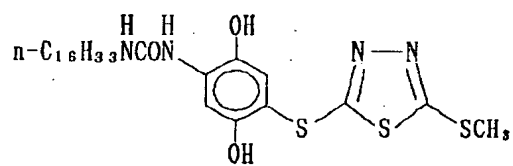
I - 29



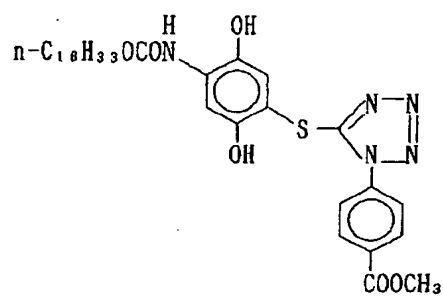
【0099】

【化25】

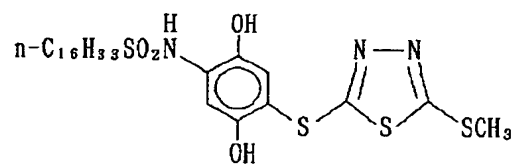
III-1



III-2



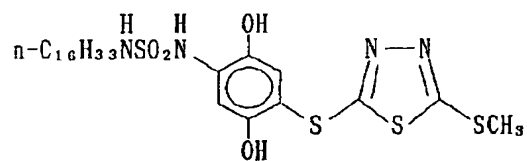
III-3



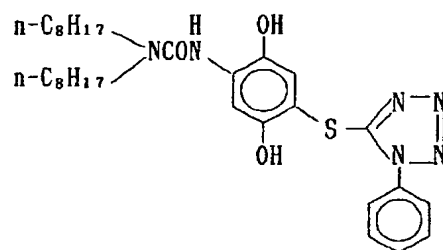
【0100】

【化26】

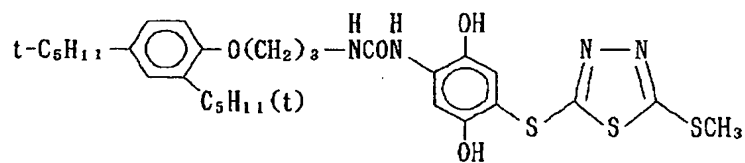
III-4



III-5



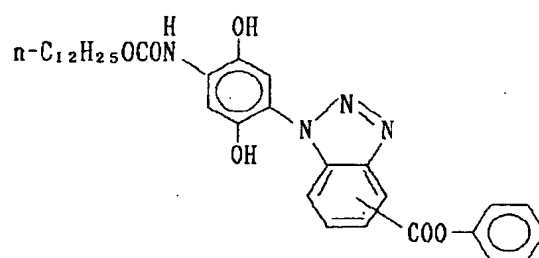
III-6



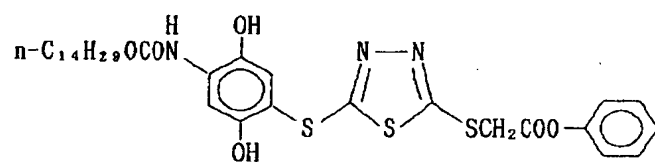
【0101】

【化27】

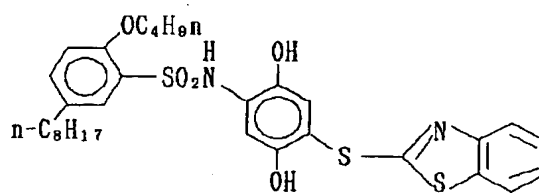
III-7



III-8



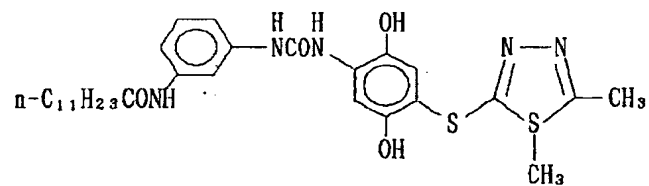
III-9



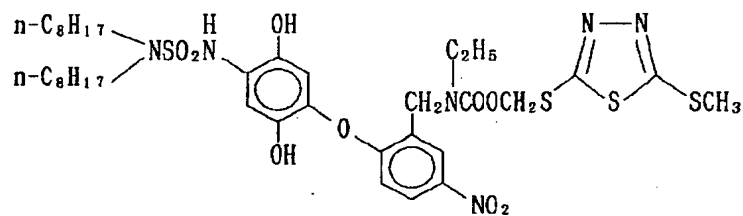
【0102】

【化28】

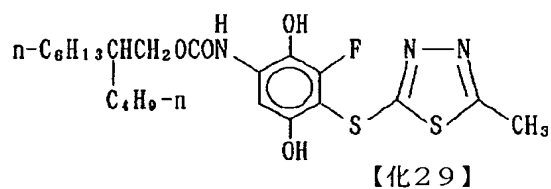
III-10



III-11



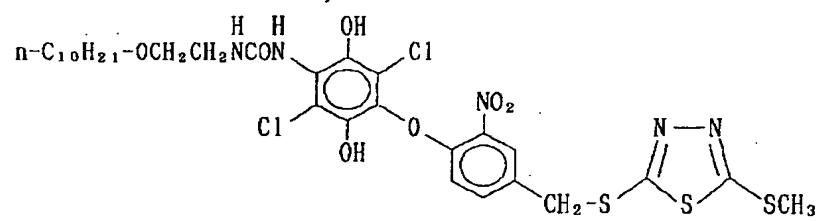
III-12



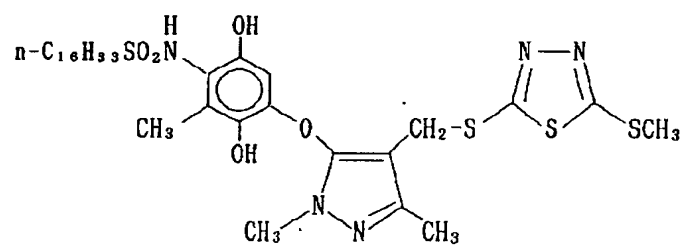
【0103】

【化29】

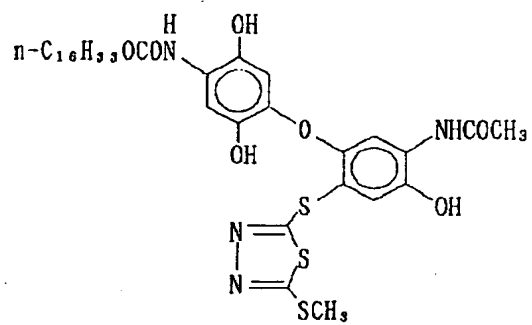
III-13



III-14



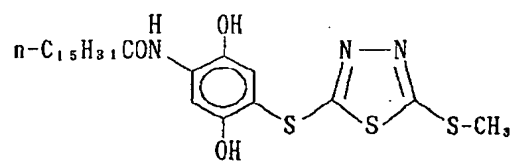
III-15



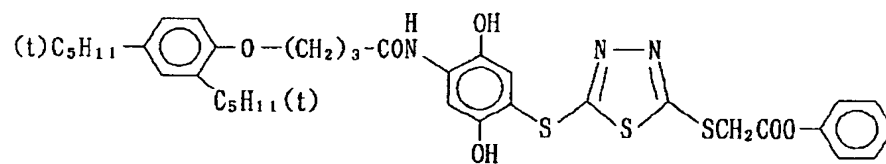
【0104】

【化30】

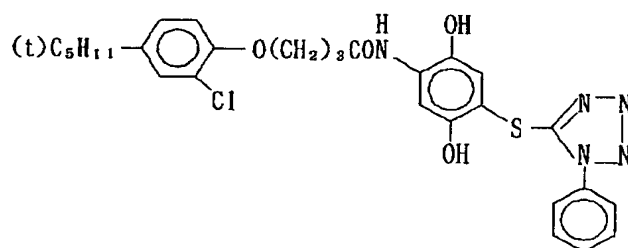
III-19



III-20



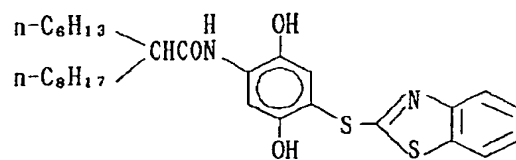
III-21



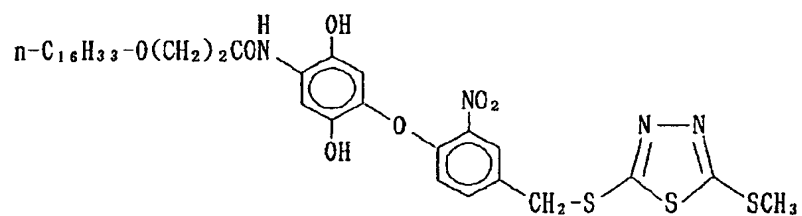
【0106】

【化32】

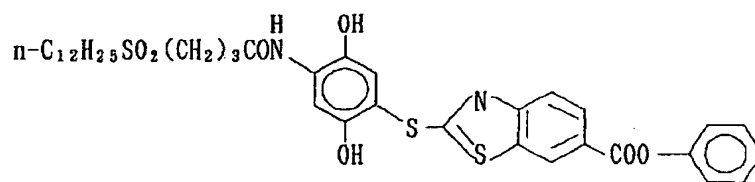
III-22



III-23



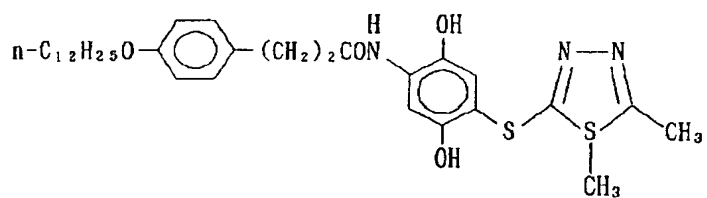
III-24



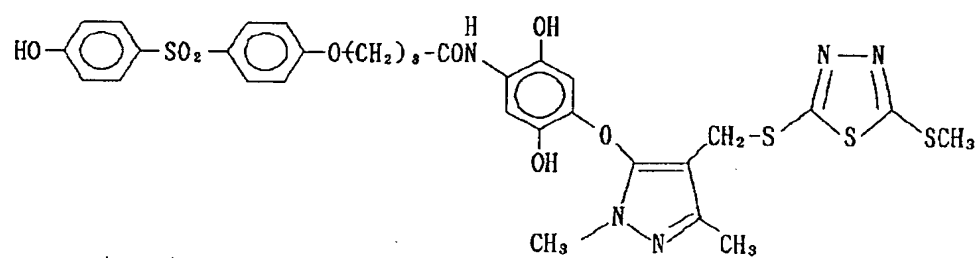
【0107】

【化33】

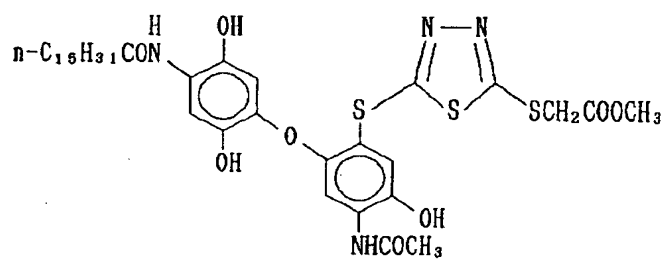
III-25



III-26



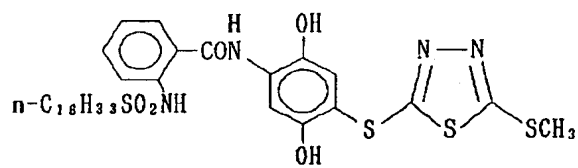
III-27



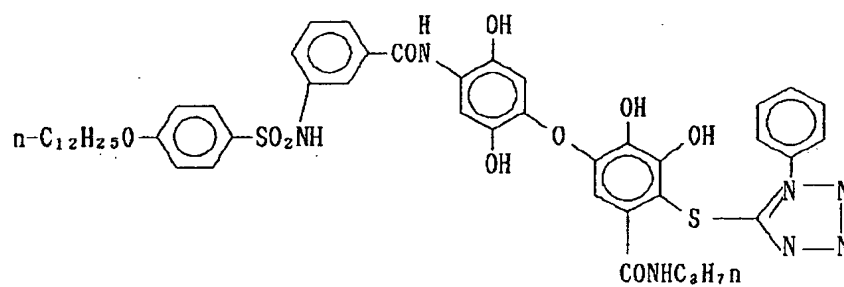
【0108】

【化34】

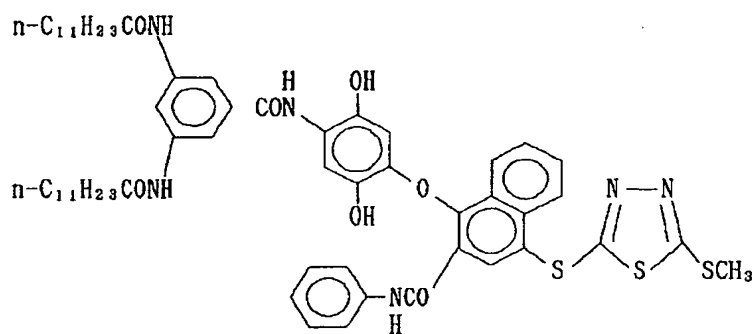
III-28



III-29



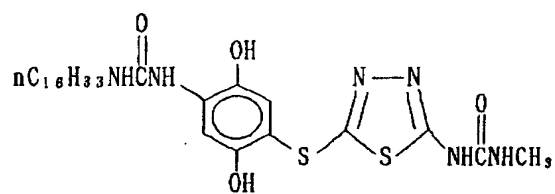
III-30



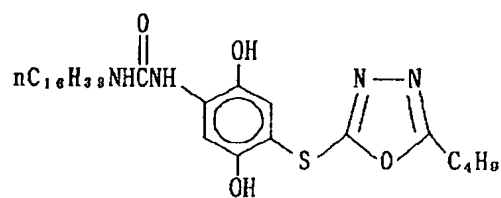
【0109】

【化35】

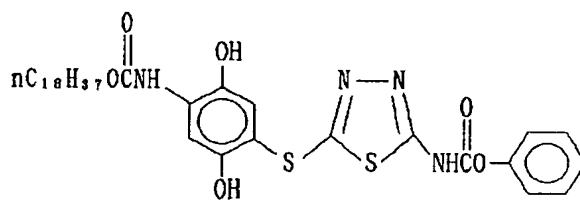
III-31



III-32



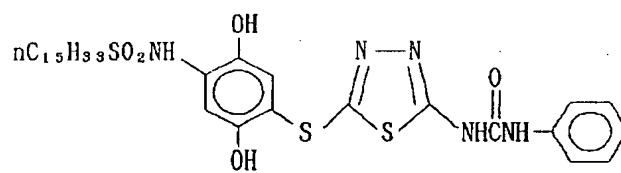
III-33



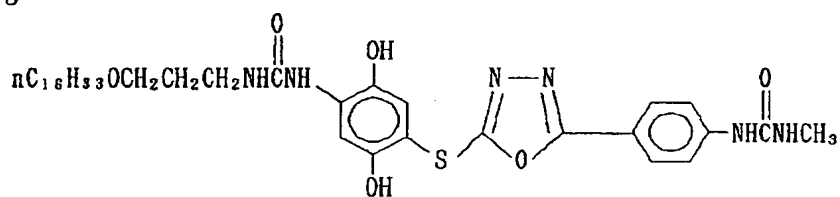
【0110】

【化36】

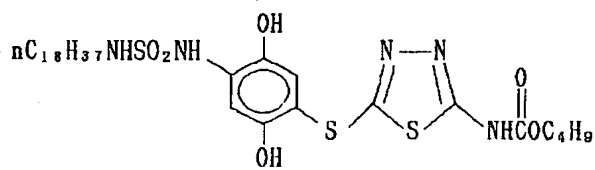
III-34



III-35



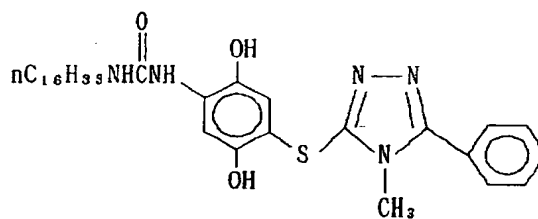
III-36



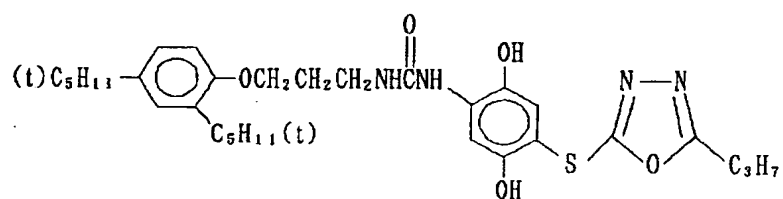
【0111】

【化37】

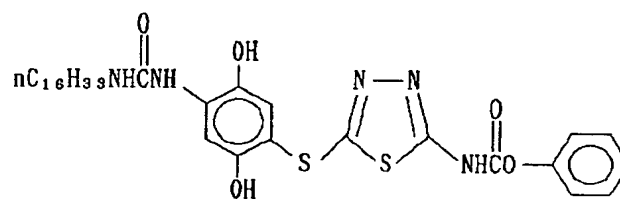
III-37



III-38



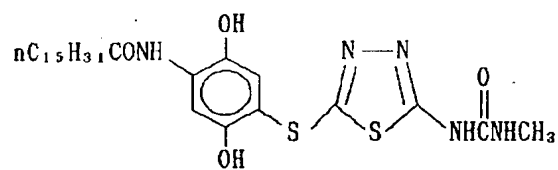
III-39



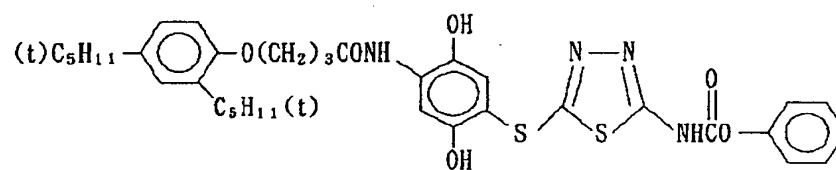
【0112】

【化38】

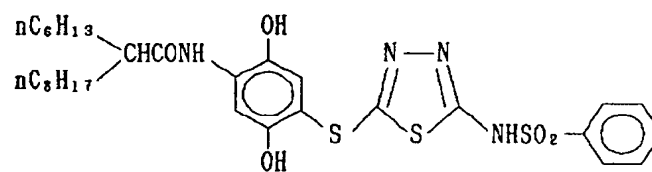
III-40



III-41



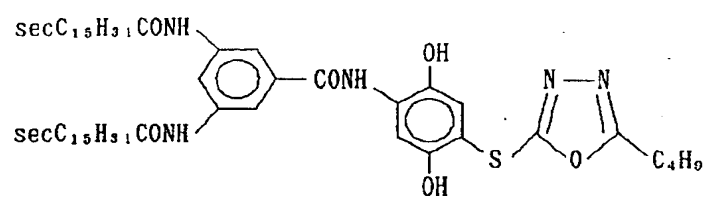
III-42



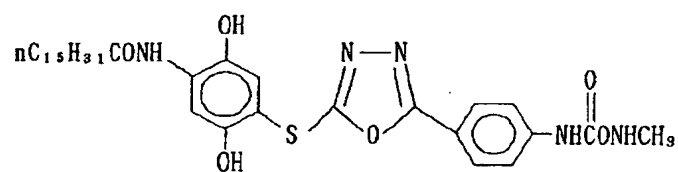
【0113】

【化39】

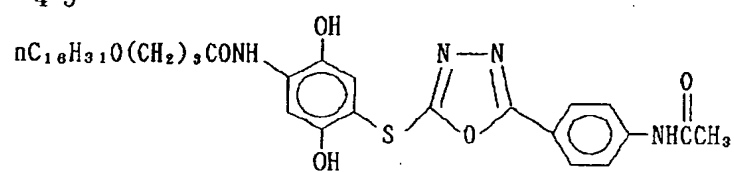
III-43



III-44



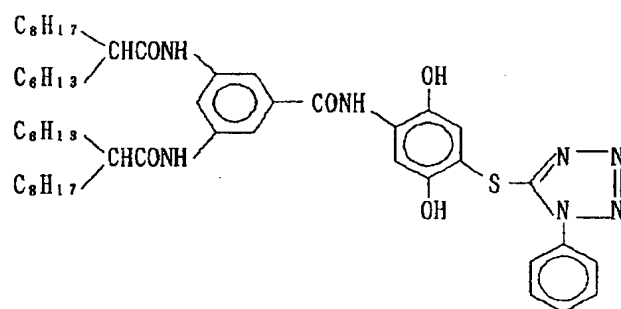
III-45



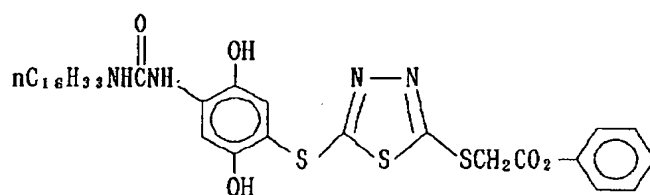
【0114】

【化40】

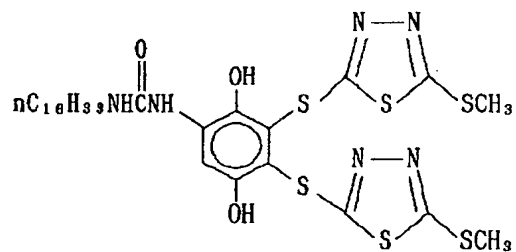
III-46



III-47



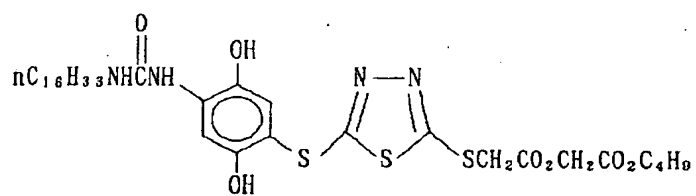
III-48



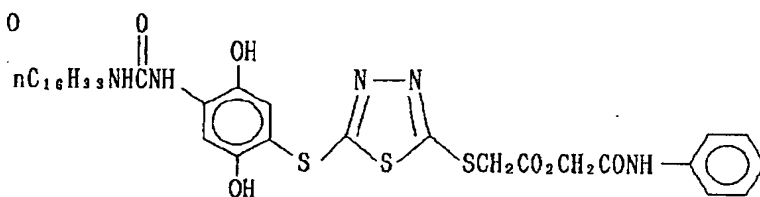
【0115】

【化41】

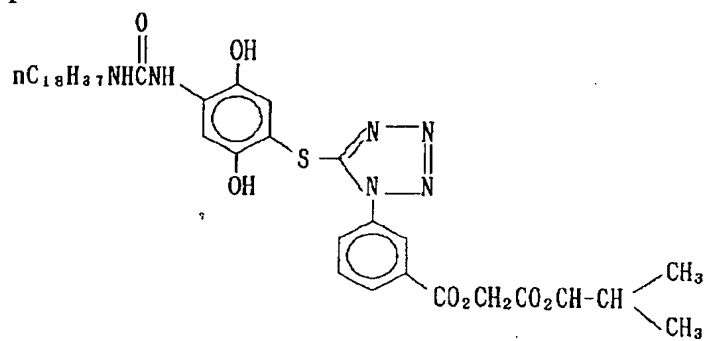
III-49



III-50



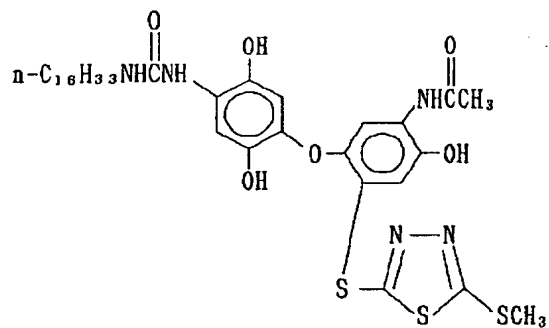
III-51



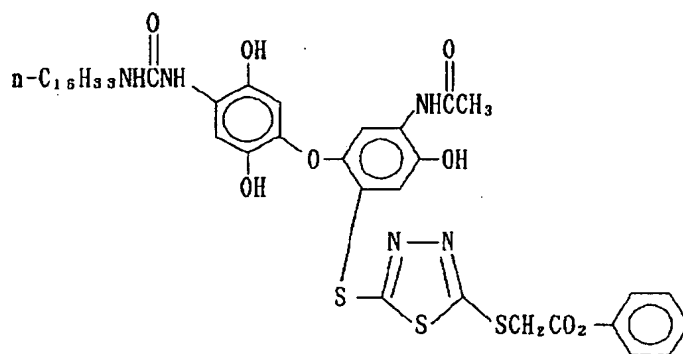
【0116】

【化42】

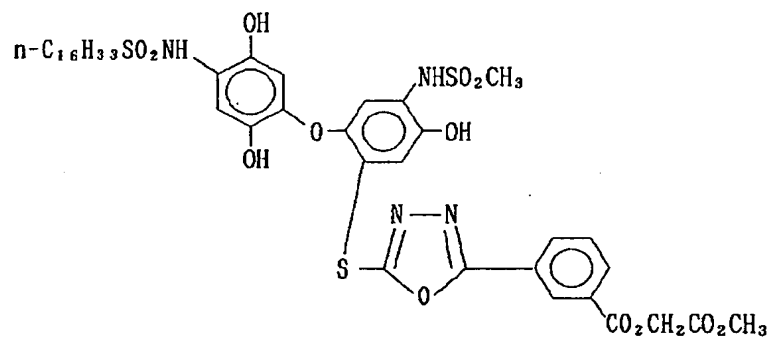
III-52



III-53



III-54



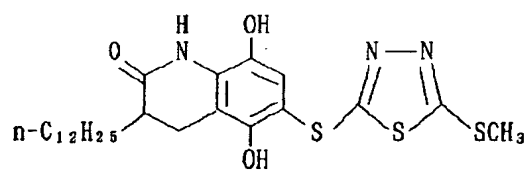
【0117】

【化43】

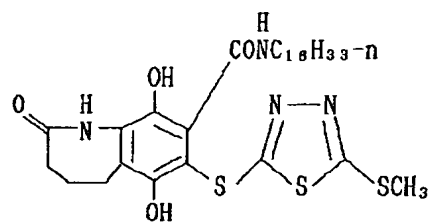
IV-1

【0118】

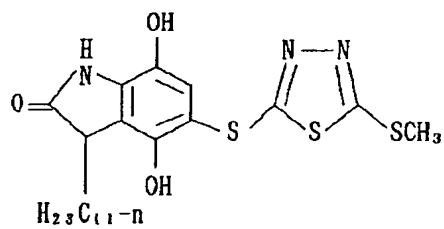
【化44】



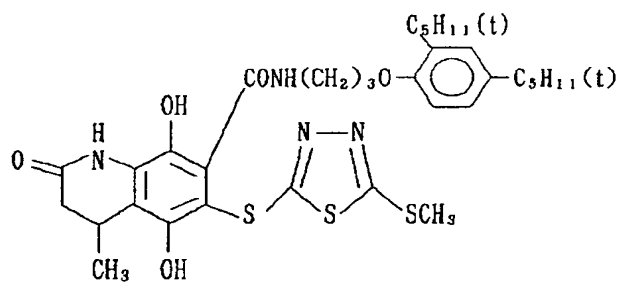
IV-2



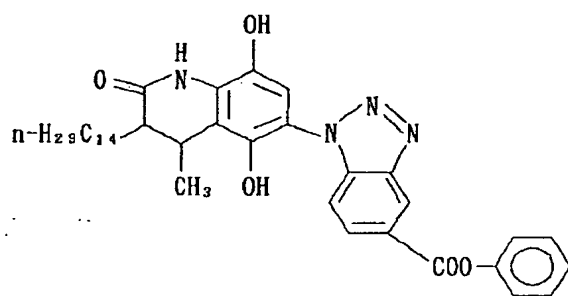
IV-3



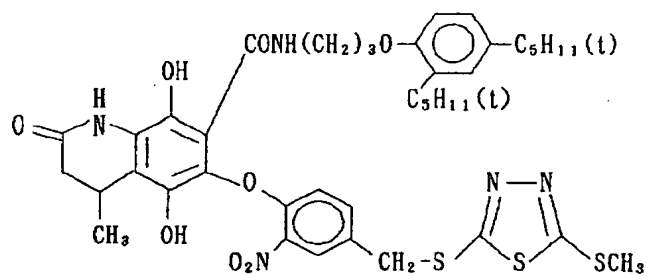
IV-4



IV-5



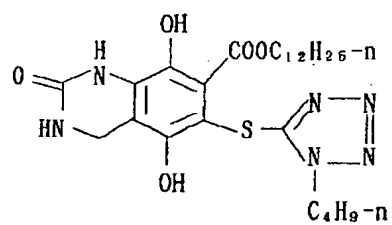
IV-6



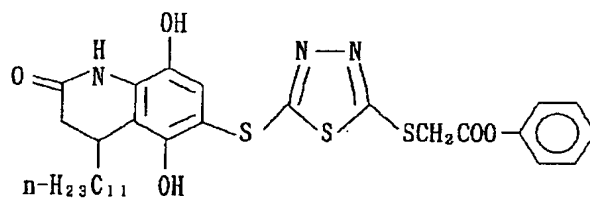
【0119】

【化45】

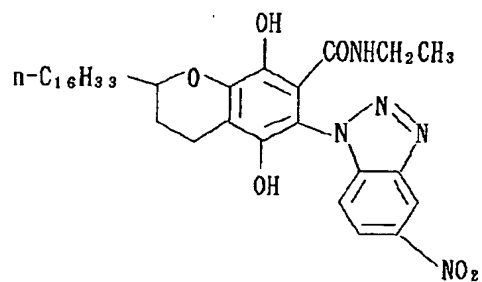
IV-7



IV-8



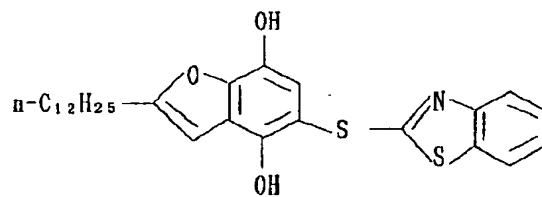
IV-9



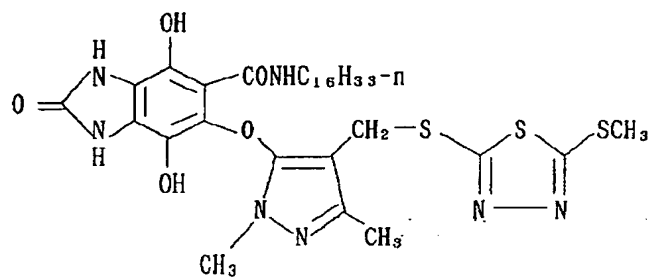
【0120】

【化46】

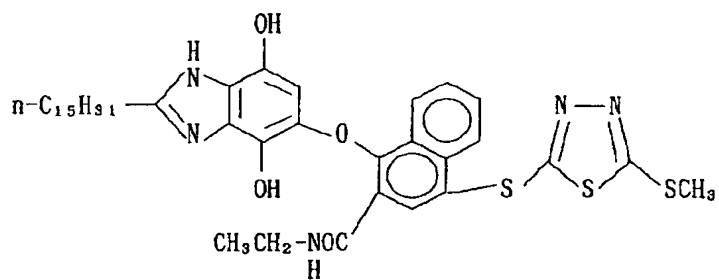
IV-10



IV-11



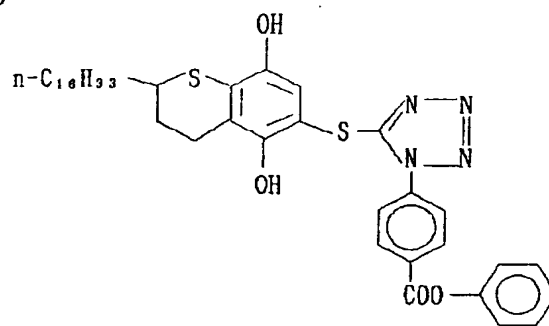
IV-12



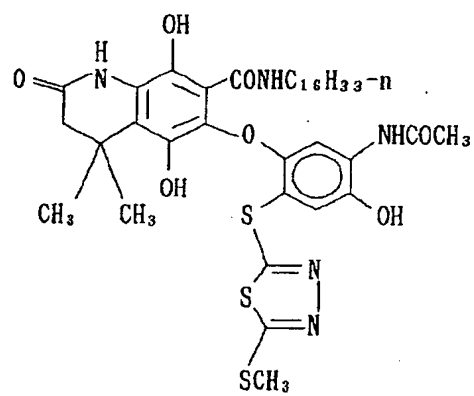
【0121】

【化47】

IV-13



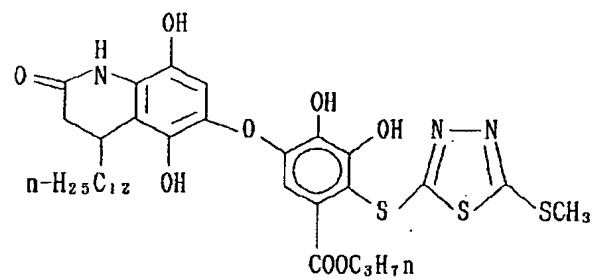
IV-14



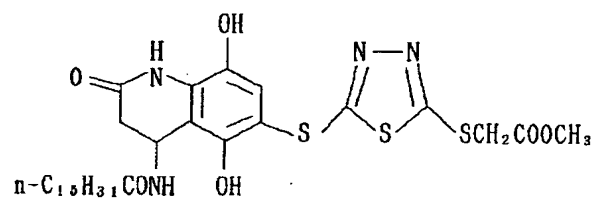
【0122】

【化48】

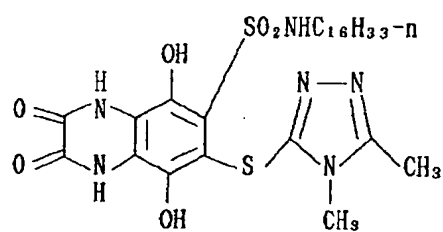
IV-15



IV-16



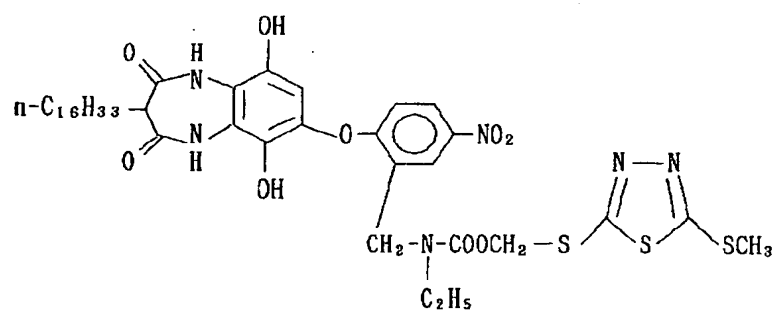
IV-17



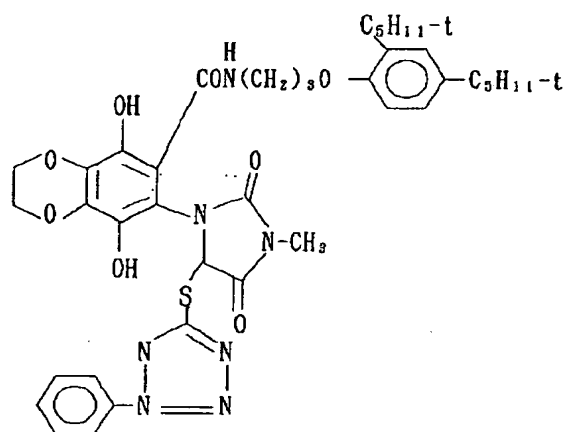
【0123】

【化49】

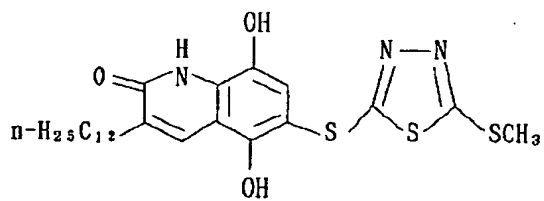
IV-18



IV-19



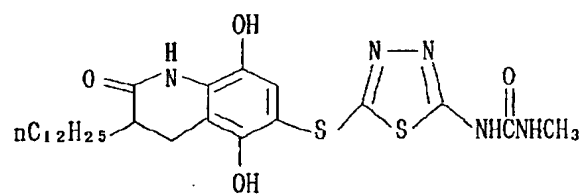
IV-20



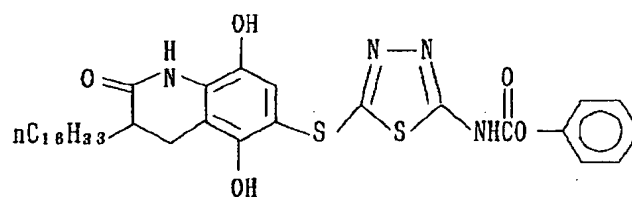
【0124】

【化50】

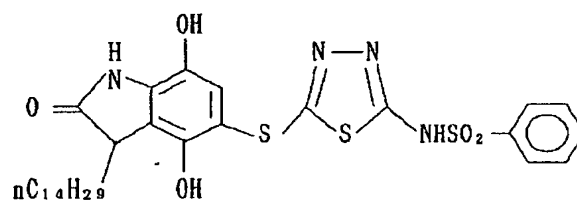
IV-21



IV-22



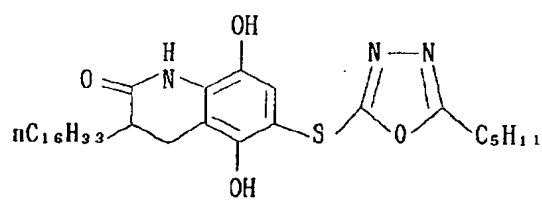
IV-23



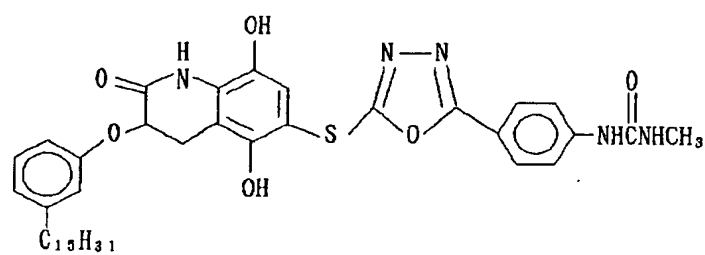
【0125】

【化51】

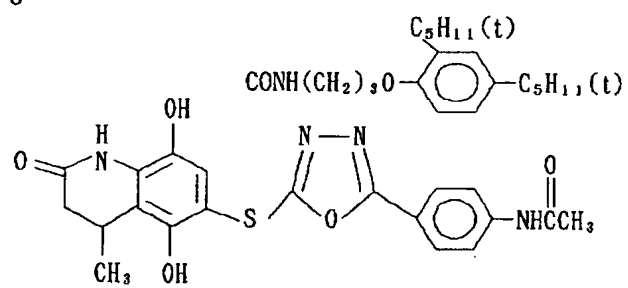
IV-24



IV-25



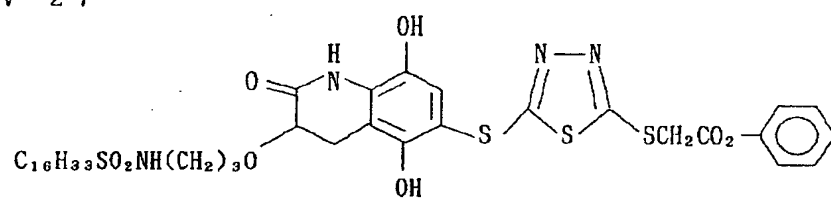
IV-26



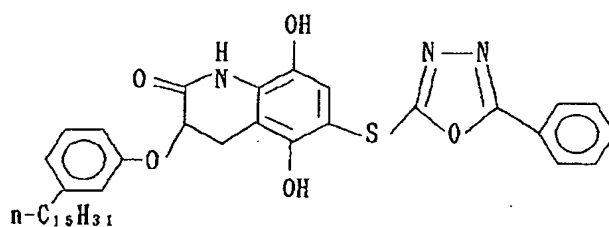
【0126】

【化52】

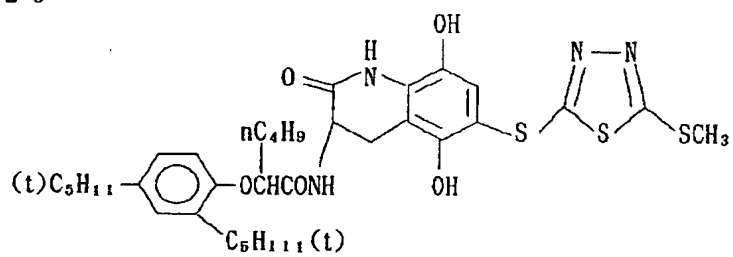
IV-27



IV-28



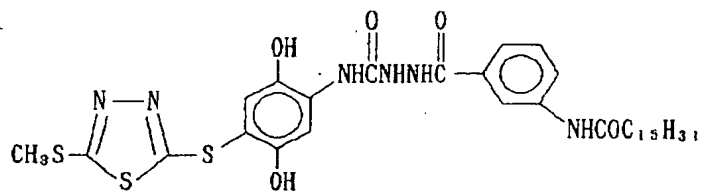
IV-29



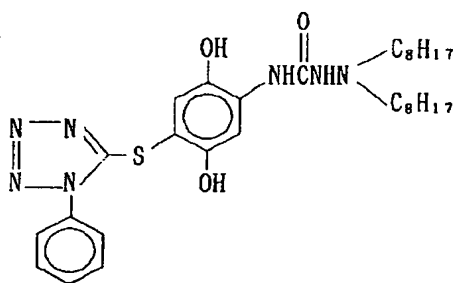
【0127】

【化53】

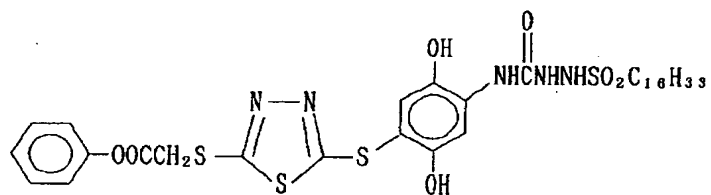
V-1



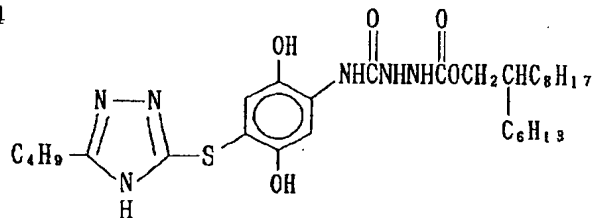
V-2



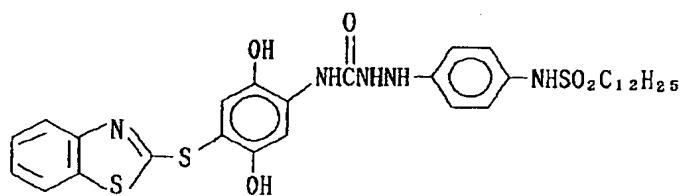
V-3



V-4

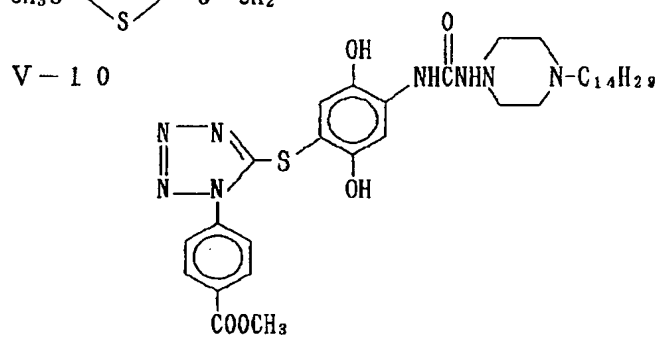
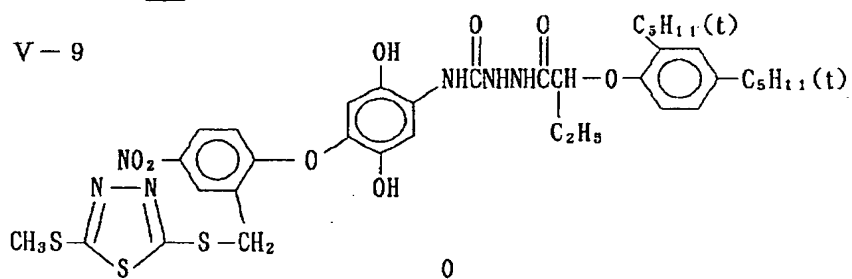
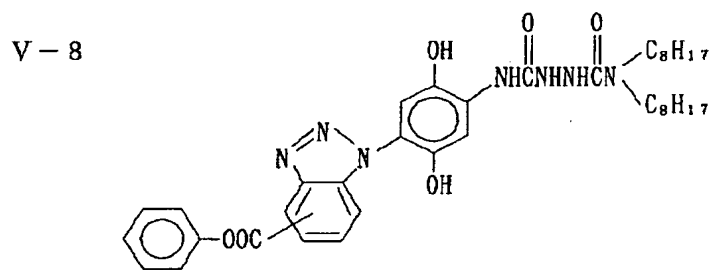
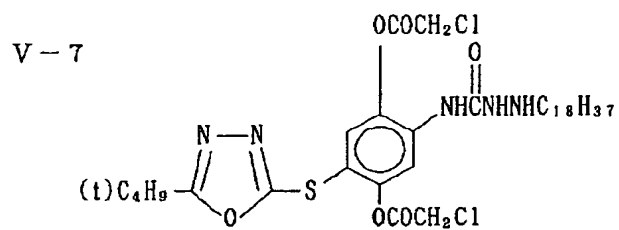
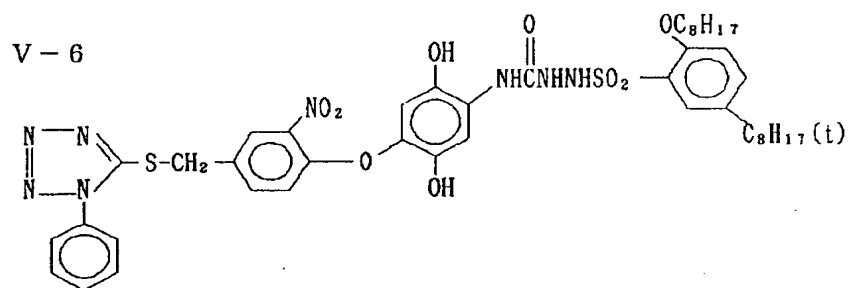


V-5



【0128】

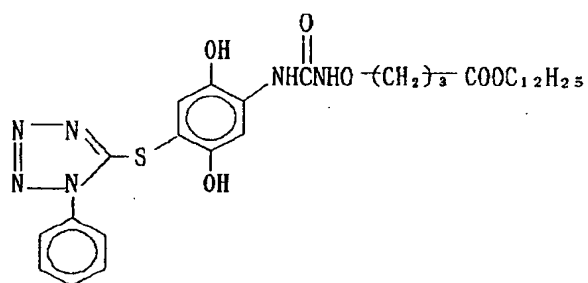
【化54】



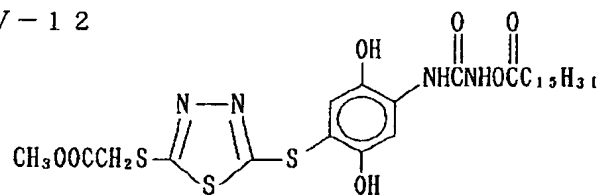
【0129】

【化55】

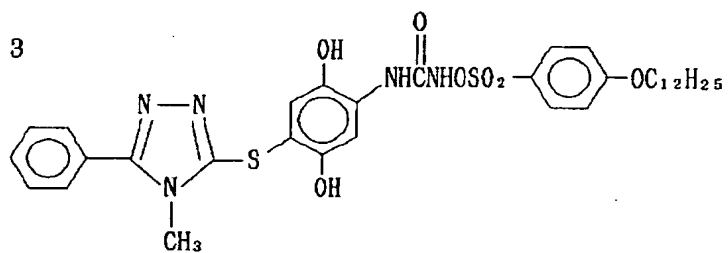
V-11



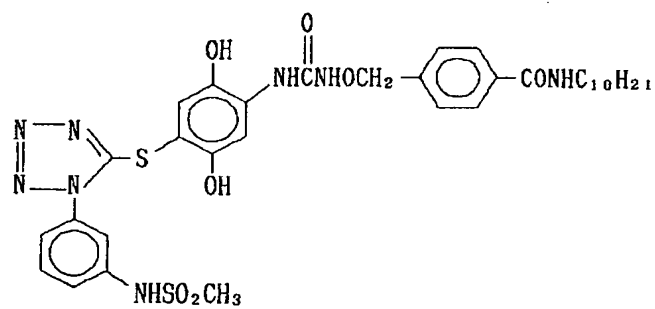
V-12



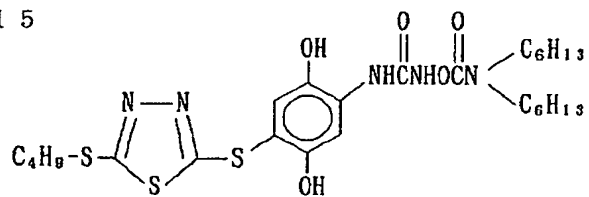
V-13



V-14



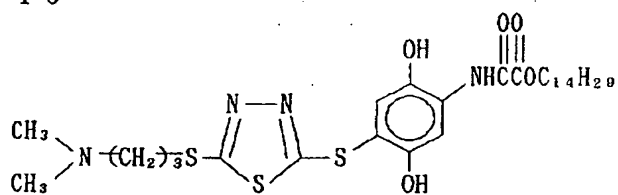
V-15



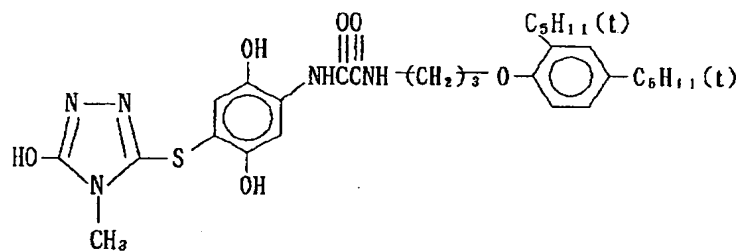
【0130】

【化56】

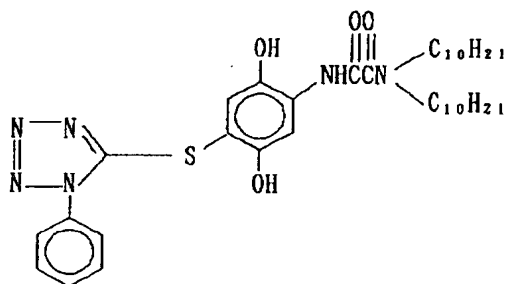
V-16



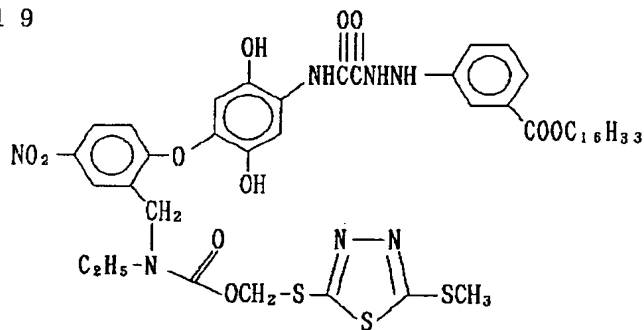
V-17



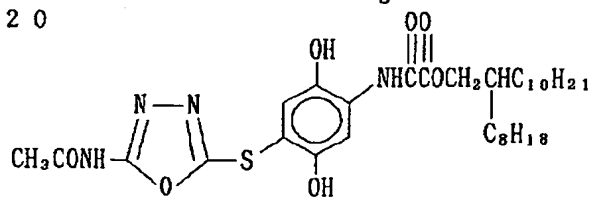
V-18



V-19



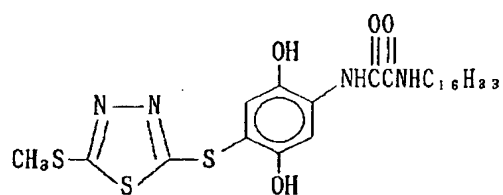
V-20



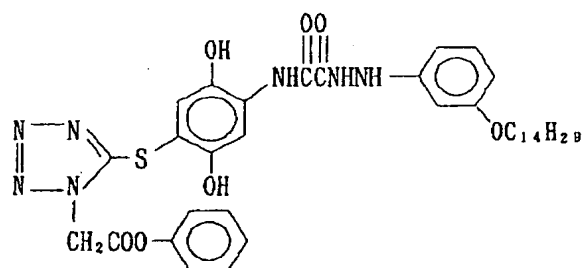
【0131】

【化57】

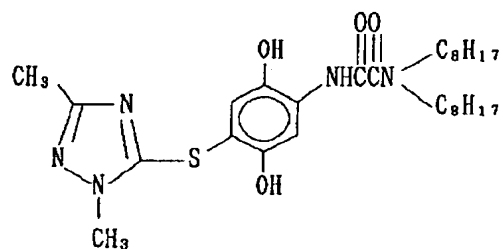
V-21



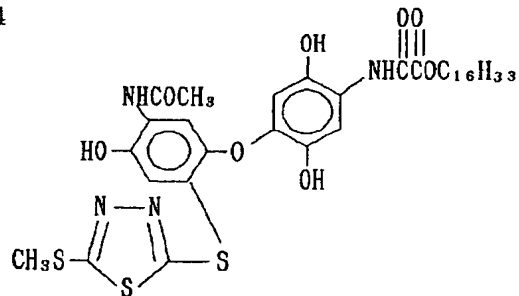
V-22



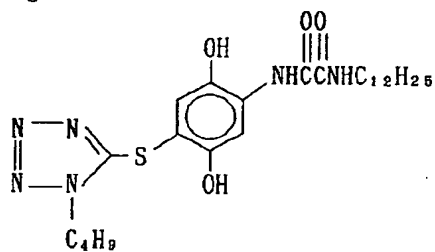
V-23



V-24



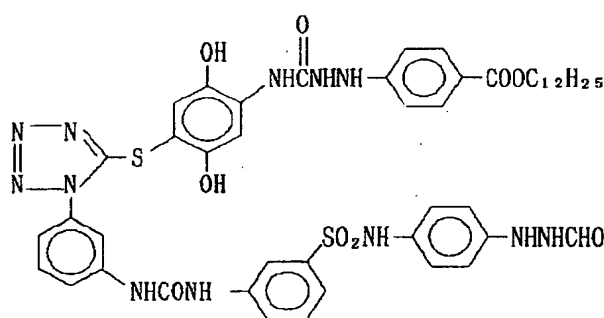
V-25



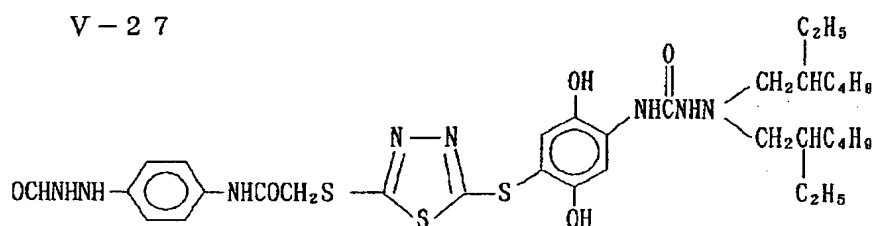
【0132】

【化58】

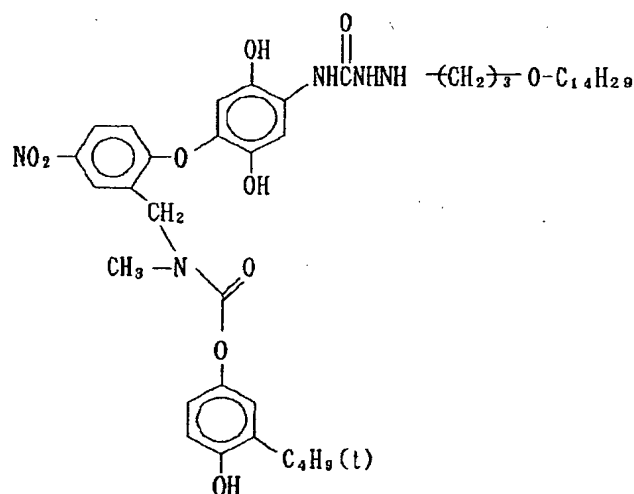
V-26



V-27



V-28



【0133】本発明の式(I)で示される化合物は、特開昭49-129536号、同52-57828号、同60-21044号、同60-233642号、同60-233648号、同61-18946号、同61-156043号、同61-213847号、同61-230135号、同61-236549号、同62-62352号、同62-103639号、米国特許第3,379,529号、同3,620,746号、同4,332,828号、同4,377,634号、同4,684,604号、特願平2-21127、特願平2-21128、特願平2-21129等に記載の方法に準じて

合成できる。また、本発明による一般式(V)で表される化合物は、特開平3-226744号、同3-226745号、特開平4-238346号、同4-238347号等に記載の方法に準じて合成することができる。

【0134】本発明の式(I)で表される化合物は、同一層及び/または異なる2層以上の層において、2種以上混合して用いてもよい。

【0135】式(I)で表される化合物は、任意の乳剤層または非感光性層のどちらに添加してもよい。また両方に添加してもよい。好ましくは、乳剤層及び該乳剤層に隣接する非感光性層に添加するか、又は両層のどちら

か一方に添加して用いる場合である。より好ましくは感光性乳剤層に添加して用いる場合である。

【0136】式(1)で表される化合物の添加量としては、好ましくは $0.001 \sim 1.0 \text{ mmol/m}^2$ 、より好ましくは、 $0.01 \sim 0.5 \text{ mmol/m}^2$ の範囲である。

【0137】次に本発明の一般式〔A〕～〔E〕で表わされる化合物をさらに詳細に説明する。 Ra_1 、 Ra_2 、 Rb_1 および Rb_2 は水素原子またはアルキル基(直鎖、分岐または環状のアルキル基で、例えばメチル、エチル、sec-ブチル、ヒドロキシメチル、シクロヘキシル、n-オクタデシルが挙げられ、炭素数1～30のものが好ましい。)を表わす。 Ra_3 および Rb_3 は水素原子、アルキル基(直鎖、分岐または環状のアルキル基で、例えばメチル、イソプロピル、シクロヘキシル、n-オクタデシルが挙げられ、炭素数1～30のものが好ましい。)またはアリール基(例えばフェニル、p-メトキシフェニル、3,5-ジクロフェニル、m-オクタデシルオキシフェニル、m-アセチルアミノフェニルが挙げられ、炭素数1～36のものが好ましい。)を表わす。 Ra_4 および Rb_4 はアリール基(例えばフェニル、p-メチルフェニル、m-メチルフェニル、p-クロルフェニル、m-ヘキサデシルオキシフェニル、p-ドデシルフェニルが挙げられ、炭素数1～36のものが好ましい。 Rb_5 はアルキル基(直鎖、分岐または環状のアルキル基で、例えばメチル、エチル、t-ブチル、シクロヘキシル、n-トリデシル、n-ヘプタデシルが挙げられ、炭素数1～30のものが好ましい。)、アリール基(例えばフェニル、ナフチルが挙げられ、炭素数1～36のものが好ましい。)、アルコキシ基(例えばメトキシ、sec-ブトキシ、シクロヘキシルオキシ、n-ヘキサデシルが挙げられ、炭素数1～30のものが好ましい。)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ、ナフトキシが挙げられ、炭素数1～36のものが好ましい。)、アルキルアミノ基(例えばメチルアミノ、ジエチルアミノ、シクロヘキシルアミノ、イソアミルアミノ、ベンジルアミノ、オクタデシルアミノが挙げられ、炭素数の総和が1～40のものが好ましい。)またはアリールアミノ基(例えばフェニルアミノ、メチルフェニルアミノ、シクロヘキシルフェニルアミノ、ジフェニルアミノ、オクタデシルフェニルアミノが挙げられ、炭素数の総和が1～40のものが好ましい。)を表わす。 Rc_1 はヒドロキシ基または $-\text{N}(\text{Rc}_2')(\text{Rc}_3')$ を表わし、 Rc_2 、 Rc_3 、 Rc_2' および Rc_3' は水素原子、アルキル基(直鎖、分岐または環状のアルキル基で、例えばメチル、イソプロピル、シクロヘキシル、t-ブチル、ベンジル、t-オクチル、n-オクチル、n-ヘキサデシルが挙げられ、炭素数1～30のものが好ましい。)またはアリール基(例えばフェニル、ナフチルが挙げられ、炭素数1～36のものが好ましい。)を表わす。ここで、 Rc_2 と Rc_3 、 Rc_2' と Rc_2' 、 Rc_3' と Rc_3' は互いに結合して5～6員環を

形成してもよい。 Rd_1 は炭素原子数10以上の第2級または第3級のアルキル基(例えばt-デシル、sec-ドデシル、t-ヘキサデシル、sec-オクタデシルが挙げられ、炭素原子数36までのものが好ましい。)を表わし、 Re_1 はアルコキシ基(例えばドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシルが挙げられ、炭素数12～30のものが好ましい。)、アリールオキシ基(例えばp-n-ヘキシルフェノキシ、p-n-オクチルフェノキシ、m-オクタンスルホンアミドフェノキシ、3-クロル-4-オクタデシルオキシフェノキシが挙げられ、炭素数12～36のものが好ましい。)、アルキルアミノ基(例えばドデシルアミノ、ジ-n-オクチルアミノ、シクロヘキシル-n-オクチルアミノ、イソオクタデシルアミノが挙げられ、炭素数の総和が12～40のものが好ましい。)またはアリールアミノ基(例えばp-t-オクチルフェニルアミノ、p-i-トリデシルオキシフェニルアミノ、m-オクタデシルオキシフェニルアミノが挙げられ、炭素数の総和が12～40のものが好ましい。)を表わす。

【0138】これらの各基は置換基でさらに置換されていてもよい。ただし、一般式〔A〕、〔B〕、〔C〕および〔E〕で表わされる各基の炭素数の総和は12以上である。

【0139】一般式〔A〕および〔B〕で表わされる化合物のうち、 $\text{Ra}_1 \sim \text{Ra}_3$ または $\text{Rb}_1 \sim \text{Rb}_3$ のすべてが水素原子であるもの、 Ra_1 、 Ra_2 、 Rb_1 、 Rb_2 がいずれも水素原子でかつ Ra_3 、 Rb_3 がフェニル基またはメチル基であるもの、 Ra_1 、 Ra_2 、 Rb_1 、 Rb_2 のいずれもメチル基でかつ Ra_3 、 Rb_3 が水素原子のもの、 Ra_1 、 Rb_1 がメチル基で Ra_2 、 Ra_3 、 Rb_2 、 Rb_3 が水素原子であるもの、 Ra_1 、 Rb_1 がメチル基で、 Ra_2 、 Rb_2 がヒドロキシメチル基またはアシルオキシメチル基で、かつ Ra_3 、 Rb_3 が水素原子であるもの、 Ra_1 、 Ra_2 、 Rb_1 、 Rb_2 がヒドロキシメチル基またはアシルオキシメチル基で、かつ Ra_3 、 Rb_3 が水素原子であるものが好ましい。

【0140】一般式〔C〕において、 Rc_1 がヒドロキシ基の場合、 Rc_2 と Rc_3 のいずれもがアルキル基であるかまたは Rc_2 と Rc_3 が互いに結合して6員環を形成するものが好ましく、この時の6員環はピペリジン環が好ましい。 Rc_1 が $-\text{N}(\text{Rc}_2')(\text{Rc}_3')$ である場合、 Rc_2 、 Rc_3 、 Rc_2' 、 Rc_3' が水素原子、アルキル基から選択されたものが好ましく、さらに好ましくはいずれもがアルキル基のものである。

【0141】一般式〔D〕において、 Rd_1 は第3級アルキル基が好ましい。また一般式〔E〕において、 Re_1 がアルコキシ基またはアルキルアミノ基である場合が好ましい。

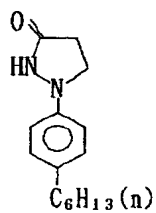
【0142】一般式〔A〕～〔E〕で表わされる化合物のうち、一般式〔A〕、〔B〕および〔C〕が表わされるものが好ましい。

【0143】以下に本発明の化合物の具体例を示すが、これによって本願の発明が限定されるものではない。

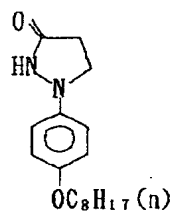
【0144】

【化59】

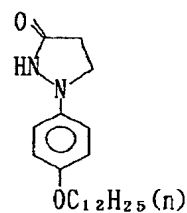
A-1



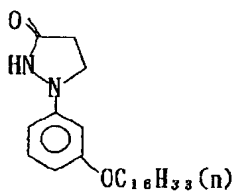
A-2



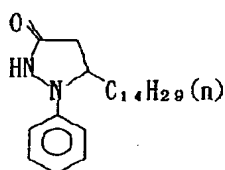
A-3



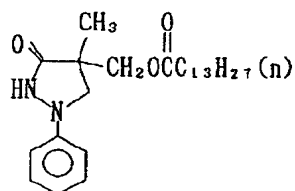
A-4



A-5



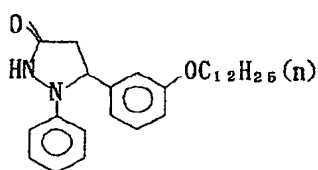
A-6



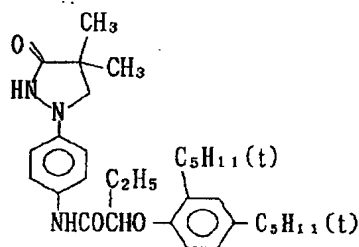
【0145】

【化60】

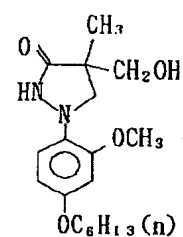
A-7



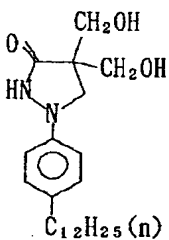
A-8



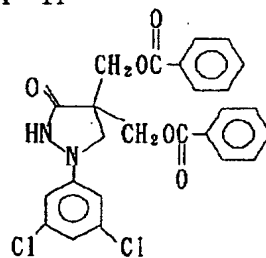
A-9



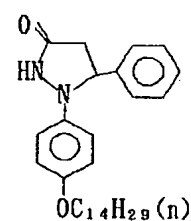
A-10



A-11



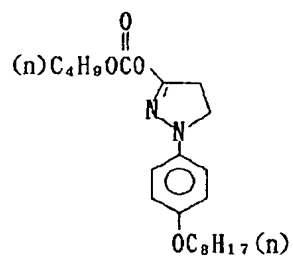
A-12



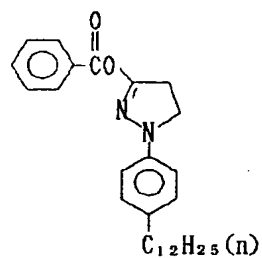
【0146】

【化61】

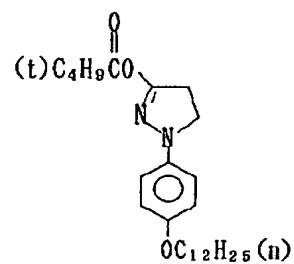
B-1



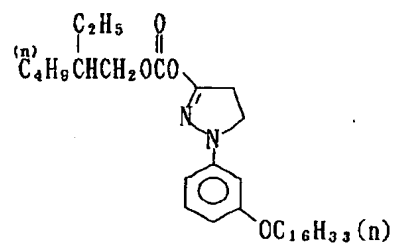
B-2



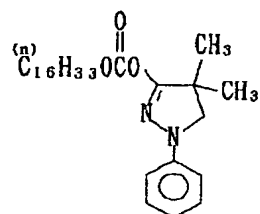
B-3



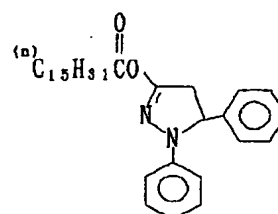
B-4



B-5



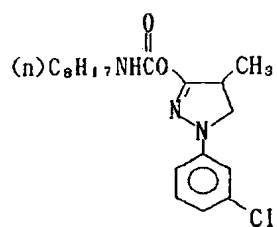
B-6



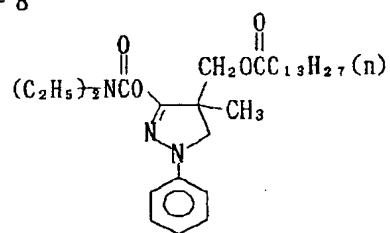
【0147】

【化62】

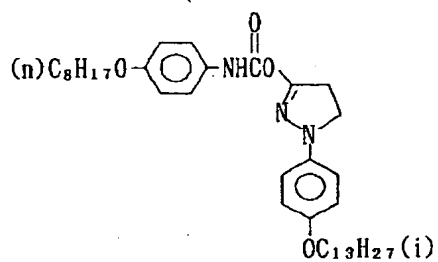
B-7



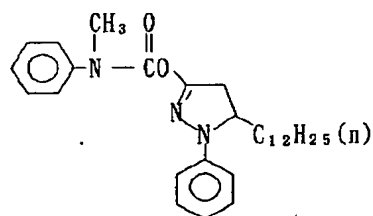
B-8



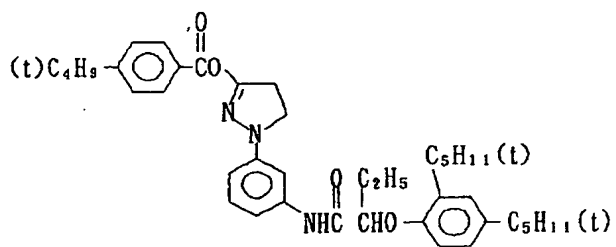
B-9



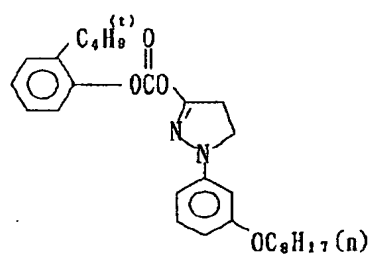
B-10



B-11



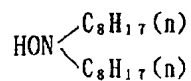
B-12



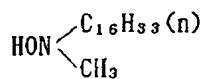
【0148】

【化63】

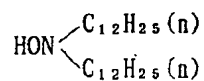
C-1



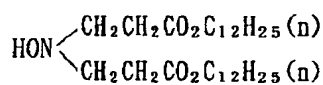
C-2



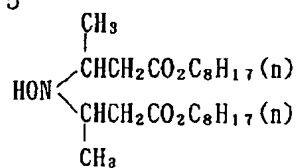
C-3



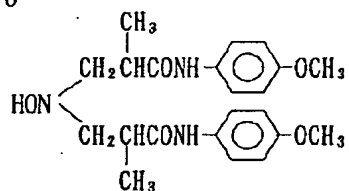
C-4



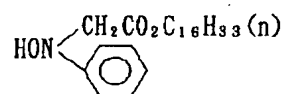
C-5



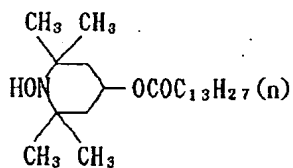
C-6



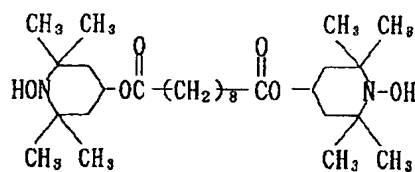
C-7



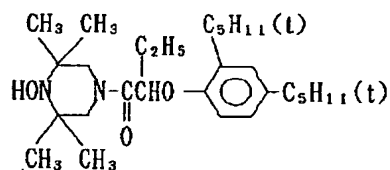
C-8



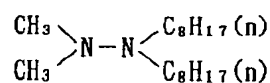
C-9



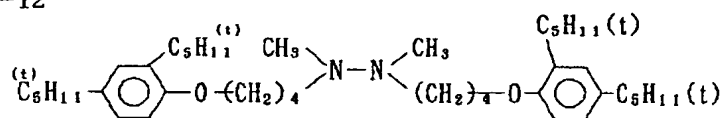
C-10



C-11



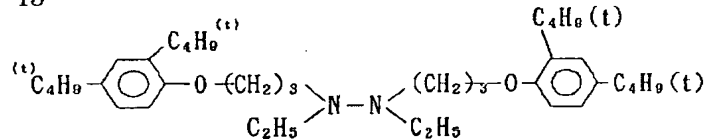
C-12



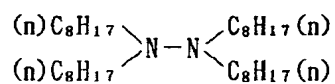
【0149】

【化64】

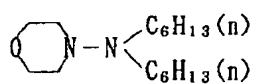
C-13



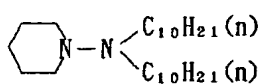
C-14



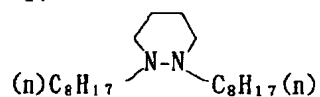
C-15



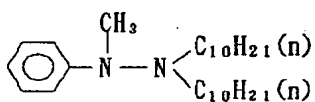
C-16



C-17



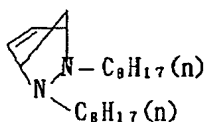
C-18



C-19

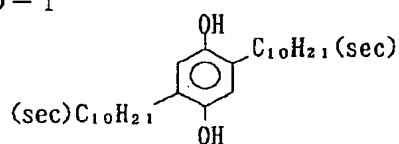


C-20



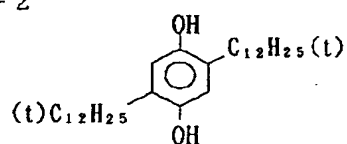
【0150】

D-1

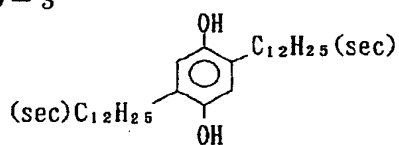


【化65】

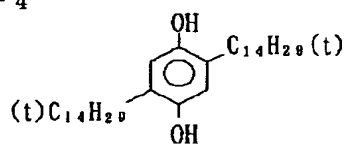
D-2



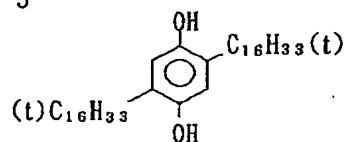
D-3



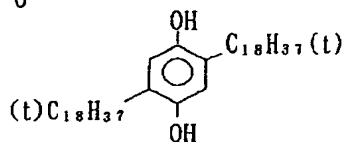
D-4



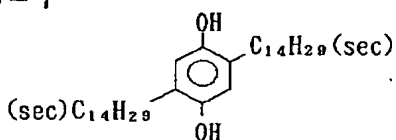
D-5



D-6



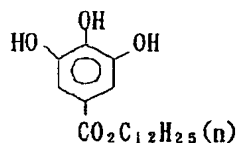
D-7



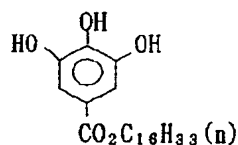
【0151】

【化66】

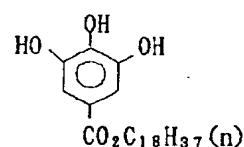
E-1



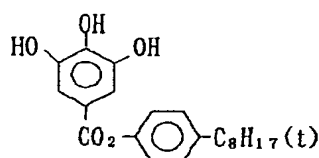
E-2



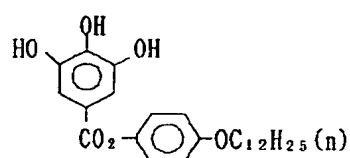
E-3



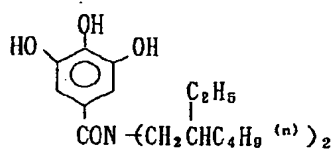
E-4



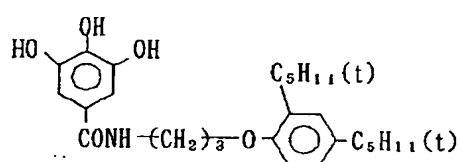
E-5



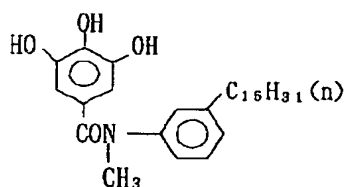
E-6



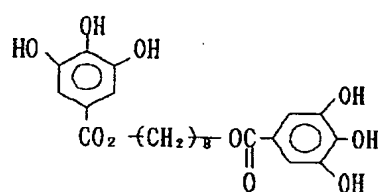
E-7



E-8



E-9



【0152】これらの化合物はいずれも公知の化合物であり、容易に入手または合成できる。

【0153】一般式(A)～(E)で表される化合物は二種以上組み合わせて用いてもよい。また例えば感光材料中の保護層、感光性ハロゲン化銀乳剤層、実質的に感度をもたない非感光性中間層、フィルター層、下塗り層、アンチハレーション層の少なくとも一層に含有させて用いることができるが、一般式(I)の化合物を含有する層と同一層に用いるのが好ましい。

【0154】一般式(A)～(E)で表される化合物において本発明の目的に対しては、一般式(A)～(C)で表される化合物が特に好ましい。

【0155】一般式(A)～(E)で表される化合物の感材中への総添加量は、 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ mol/m}^2$ 、好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^2$ より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^2$ である。

項 目

- 1) 層構成
- 2) ハロゲン化銀乳剤

【0156】また、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料はハロゲン化銀溶剤を含む現像液で現像処理を行って画像形成を行うのが好ましい。

【0157】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は好ましくはハロゲン化銀カラー反転感光材料である。

【0158】本発明のハロゲン化銀写真乳剤、およびそれを用いたハロゲン化銀写真感光材料に用いることのできる種々の技術や無機・有機の素材については一般にはリサーチ・ディスクロージャーNo. 308119(1989年)に記載されたものを用いることができる。

【0159】これに加えて、より具体的には、例えば、本発明のハロゲン化銀写真乳剤が適用できるカラー写真感光材料に用いることができる技術および無機・有機素材については、欧州特許第436,938A2号の下記の箇所及び下記に引用の特許に記載されている。

【0160】

該 当 箇 所

第146頁34行目～第147頁25行目

第147頁26行目～第148頁12行目に記載のものが本発明の乳剤と併用することができる。

- | | |
|----------------------|---|
| 3) イエローカプラー | 第137頁35行目～第146頁33行目、第149頁21行目～23行目 |
| 4) マゼンタカプラー | 第149頁24行目～第28行目；欧州特許第421, 453A1号の第3頁5行目～第25頁55行目 |
| 5) シアンカプラー | 第149頁29行目～33行目；欧州特許第432, 804A2号の第3頁28行目～第40頁2行目 |
| 6) ポリマーカプラー | 第149頁34行目～38行目；欧州特許第435, 334A2号の第113頁39行目～第123頁37行目 |
| 7) カラードカプラー | 第53頁42行目～第137頁34行目、第149頁39行目～45行目 |
| 8) その他の機能性カプラー | 第7頁1行目～第53頁41行目、第149頁46行目～第150頁3行目；欧州特許第435, 334A2号の第3頁1行目～第29頁50行目 |
| 9) 防腐・防黴剤 | 第150頁25行目～28行目 |
| 10) ホルマリン
スカベンジャー | 第149頁15行目～17行目 |
| 11) その他の添加剤 | 第153頁38行目～47行目；欧州特許第421, 453A1号の第75頁21行目～第84頁56行目、第27頁40行目～第37頁40行目 |
| 12) 分散方法 | 第150頁4行目～24行目 |
| 13) 支持体 | 第150頁32行目～34行目；特開平6-51437号の第1頁1行目～第14頁33行目 |
| 14) 膜厚・膜物性 | 第150頁35行目～49行目 |
| 15) 発色現像工程 | 第150頁50行目～第151頁47行目 |
| 16) 脱銀工程 | 第151頁48行目～第152頁53行目 |
| 17) 自動現像機 | 第152頁54行目～第153頁2行目 |
| 18) 水洗・安定工程 | 第153頁3行目～37行目 |

【0161】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

試料101の作製

下塗りを施した厚み127 μ の三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記の組成の各層より成る多層カラー感光材料を作製し、試料101とした。数字は m^2 当りの添加量を表す。なお添加した化合物の効果は記載した用途に限らない。

第1層：ハレーション防止層

黒色コロイド銀	0.20 g
ゼラチン	1.90 g
紫外線吸収剤U-1	0.10 g
紫外線吸収剤U-3	0.040 g
紫外線吸収剤U-4	0.10 g
高沸点有機溶媒Oil-1	0.10 g
染料E-1の微結晶固体分散物	0.10 g

第2層：中間層

ゼラチン	0.40 g
化合物Cpd-C	5.0 mg

高沸点有機溶媒Oil-3

0.10 g

染料D-4

0.80mg

第3層：中間層

ゼラチン

0.40 g

【0162】第4層：低感度赤感性乳剤層

乳剤A	銀量	0.20 g
乳剤B	銀量	0.30 g
ゼラチン		0.80 g
カプラーC-1		0.15 g
カプラーC-2		0.050 g
カプラーC-3		0.050 g
カプラーC-9		0.050 g
化合物Cpd-C		5.0 mg
高沸点有機溶媒Oil-2		0.10 g
添加物P-1		0.10 g

【0163】第5層：中感度赤感性乳剤層

乳剤B	銀量	0.15 g
乳剤C	銀量	0.30 g
ゼラチン		0.80 g
カプラーC-1		0.20 g
カプラーC-2		0.050 g

カプラーC-3	0.20 g	【0169】第11層：高感度緑感性乳剤層	
高沸点有機溶媒Oil-2	0.10 g	乳剤I	銀量 0.50 g
添加物P-1	0.10 g	ゼラチン	1.00 g
【0164】第6層：高感度赤感性乳剤層		カプラーC-4	0.20 g
乳剤D	銀量 0.40 g	カプラーC-7	0.10 g
ゼラチン	1.10 g	カプラーC-8	0.050 g
カプラーC-1	0.30 g	化合物Cpd-B	0.070 g
カプラーC-2	0.20 g	化合物Cpd-E	0.030 g
カプラーC-3	0.65 g	化合物Cpd-F	0.035 g
添加物P-1	0.10 g	化合物Cpd-L	0.020 g
【0165】第7層：中間層		高沸点有機溶媒Oil-1	0.020 g
ゼラチン	0.60 g	高沸点有機溶媒Oil-2	0.020 g
添加物M-1	0.30 g	【0170】第12層：中間層	
混色防止剤Cpd-I	2.6 mg	ゼラチン	0.60 g
染料D-5	0.020 g	化合物Cpd-J	0.050 g
染料D-6	0.010 g	高沸点有機溶媒Oil-1	0.050 g
高沸点有機溶媒Oil-1	0.020 g	【0171】第13層：イエローフィルター層	
【0166】第8層：中間層		黄色コロイド銀	銀量 0.020 g
ゼラチン	1.00 g	ゼラチン	1.10 g
添加物P-1	0.20 g	混色防止剤Cpd-A	0.010 g
混色防止剤Cpd-A	0.10 g	化合物Cpd-L	0.010 g
化合物Cpd-C	0.10 g	高沸点有機溶媒Oil-1	0.010 g
【0167】第9層：低感度緑感性乳剤層		染料E-2の微結晶固体分散物	0.080 g
乳剤E	銀量 0.15 g	染料E-3の微結晶固体分散物	0.010 g
乳剤F	銀量 0.20 g	【0172】第14層：中間層	
乳剤G	銀量 0.20 g	ゼラチン	0.60 g
ゼラチン	0.50 g	【0173】第15層：低感度青感性乳剤層	
カプラーC-4	0.10 g	乳剤J	銀量 0.20 g
カプラーC-7	0.050 g	乳剤K	銀量 0.30 g
カプラーC-8	0.10 g	ゼラチン	0.80 g
化合物Cpd-B	0.030 g	カプラーC-5	0.25 g
化合物Cpd-D	0.020 g	カプラーC-6	0.05 g
化合物Cpd-E	0.020 g	カプラーC-10	0.40 g
化合物Cpd-F	0.040 g	【0174】第16層：中感度青感性乳剤層	
化合物Cpd-L	0.020 g	乳剤L	銀量 0.25 g
高沸点有機溶媒Oil-1	0.10 g	乳剤M	銀量 0.25 g
高沸点有機溶媒Oil-2	0.10 g	ゼラチン	0.90 g
【0168】第10層：中感度緑感性乳剤層		カプラーC-5	0.10 g
乳剤G	銀量 0.30 g	カプラーC-6	0.10 g
乳剤H	銀量 0.10 g	カプラーC-10	0.60 g
ゼラチン	0.60 g	【0175】第17層：高感度青感性乳剤層	
カプラーC-4	0.070 g	乳剤N	銀量 0.35 g
カプラーC-7	0.050 g	乳剤O	銀量 0.20 g
カプラーC-8	0.050 g	ゼラチン	1.20 g
化合物Cpd-B	0.030 g	カプラーC-5	0.20 g
化合物Cpd-D	0.020 g	カプラーC-6	0.20 g
化合物Cpd-E	0.020 g	カプラーC-10	0.45 g
化合物Cpd-F	0.050 g	高沸点有機溶媒Oil-2	0.10 g
化合物Cpd-L	0.050 g	【0176】第18層：第1保護層	
高沸点有機溶媒Oil-2	0.010 g	ゼラチン	0.70 g

紫外線吸収剤U-1	0.20 g
紫外線吸収剤U-2	0.050 g
紫外線吸収剤U-5	0.30 g
ホルマリンスカベンジャー Cpd-H	0.40 g
染料D-1	0.15 g
染料D-2	0.050 g
染料D-3	0.10 g
【0177】第19層：第2保護層	
コロイド銀	銀量 0.10mg
微粒子沃臭化銀乳剤（平均粒径0.06 μ m、Ag I 含量1モル%）	銀量 0.10 g
ゼラチン	0.40 g
【0178】第20層：第3保護層	
ゼラチン	0.40 g
ポリメチルメタクリレート（平均粒径1.5 μ ）	0.10 g
メチルメタクリレートとアクリル酸の4：6の共重合体（平均粒径1.5 μ ）	0.10 g
シリコーンオイル	0.030 g
界面活性剤W-1	3.0 mg
界面活性剤W-2	0.030 g
【0179】また、すべての乳剤層には上記組成物の他に添加剤F-1～F-8を添加した。さらに各層には上記組成物の他にゼラチン硬化剤H-1及び塗布用、乳化用界面活性剤W-3、W-4、W-5、W-6を添加し	

た。更に防腐、防微剤としてフェノール、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-フェノキシエタノール、フェネチルアルコール、p-安息香酸ブチルエステルを添加した。

有機固体分散染料の分散物の調整

染料E-1を以下の方法で分散した。即ち、メタノールを30%含む染料のウェットケーキ1430gに水及びBASF社製 Pluronic F88（エチレンオキシド-プロピレンオキシド ブロック共重合体）200gを加えて攪拌し、染料濃度6%のスラリーとした。次に、アイメックス（株）製ウルトラビスコミル（UVM-2）に平均粒径0.5mmのジルコニアビーズを1700ml充填し、スラリーを通して周速約10 m/sec、吐出量0.5 l/min で8時間粉碎した。ビーズを濾過して除き、水を加えて染料濃度3%に希釈した後、安定化のために90℃で10時間加熱した。得られた染料微粒子の平均粒径は0.60 μ mであり、粒径の分布の広さ（粒径標準偏差 $\times 100$ /平均粒径）は18%であった。

【0180】同様にして、染料E-2、E-3の固体分散物を得た。平均粒径は0.54 μ mおよび0.56 μ mであった。

【0181】

【表1】

表1

試料101に用いた沃臭化銀乳剤は以下のとおりである。

乳剤名	粒子の特徴	球相当 平均粒径 (μm)	変動係数 (%)	AgI含率 (%)
A	単分散14面体粒子	0.28	16	4.0
B	単分散立方体内部潜像型粒子	0.30	10	4.0
C	単分散立方体粒子	0.38	10	5.0
D	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比3.0	0.68	8	2.0
E	単分散立方体粒子	0.20	17	4.0
F	単分散14面体粒子	0.25	16	4.0
G	単分散立方体内部潜像型粒子	0.40	11	4.0
H	単分散立方体粒子	0.50	9	3.5
I	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比5.0	0.80	10	2.0
J	単分散立方体粒子	0.30	18	4.0
K	単分散14面体粒子	0.45	17	4.0
L	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比5.0	0.55	10	2.0
M	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比8.0	0.70	13	2.0
N	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比8.0	1.00	10	1.5
O	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比9.0	1.20	15	1.5

【0182】

【表2】

表2

乳剤A～Iの分光増感

乳剤名	添加した増感色素	ハロゲン化銀 1 mol 当たりの添加量(g)
A	S-2	0.025
	S-3	0.25
	S-8	0.010
B	S-1	0.010
	S-3	0.25
	S-8	0.010
C	S-1	0.010
	S-2	0.010
	S-3	0.25
D	S-8	0.010
	S-2	0.010
	S-3	0.10
E	S-4	0.50
	S-5	0.10
	S-8	0.010
F	S-4	0.30
	S-5	0.10
	S-8	0.010
G	S-4	0.25
	S-5	0.08
	S-9	0.05
H	S-4	0.20
	S-5	0.060
	S-9	0.050
I	S-4	0.30
	S-5	0.070
	S-9	0.10

【0183】

【表3】

表3

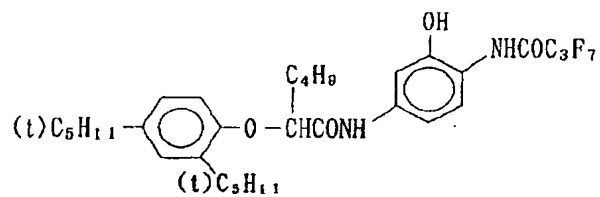
乳剤J～Nの分光増感

乳剤名	添加した増感色素	ハロゲン化銀 1 mol 当たりの添加量(g)
J	S-6	0.050
	S-7	0.20
K	S-6	0.05
	S-7	0.20
L	S-6	0.060
	S-7	0.22
M	S-6	0.050
	S-7	0.17
N	S-6	0.040
	S-7	0.15
O	S-6	0.060
	S-7	0.22

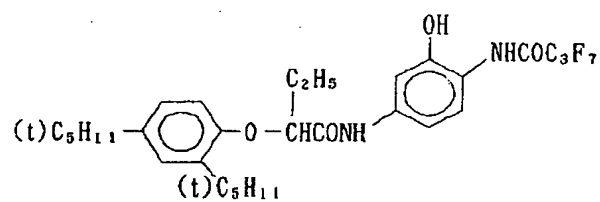
【0184】

【化67】

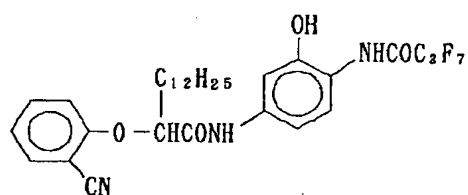
C-1



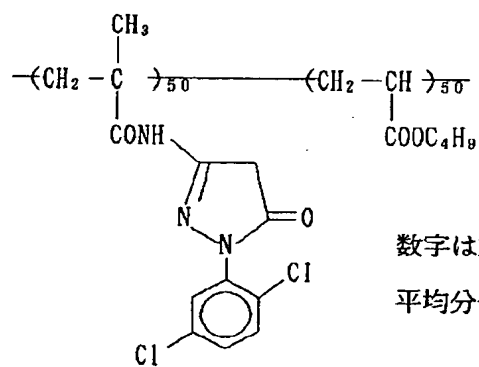
C-2



C-3



C-4



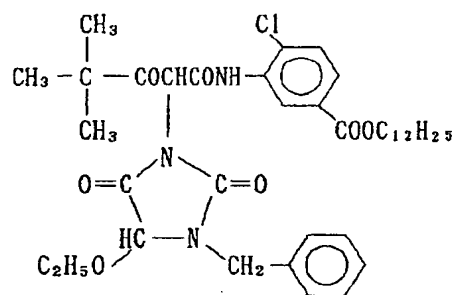
数字は重量%

平均分子量：約25,000

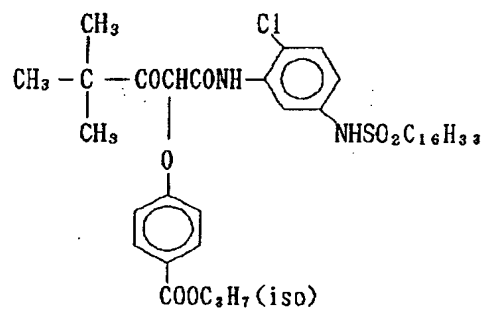
【0185】

【化68】

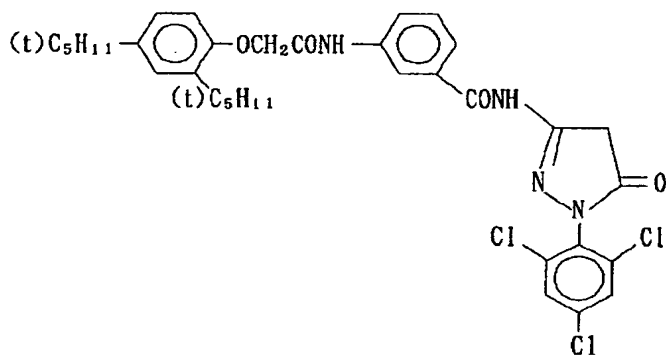
C-5



C-6



C-7



【0186】

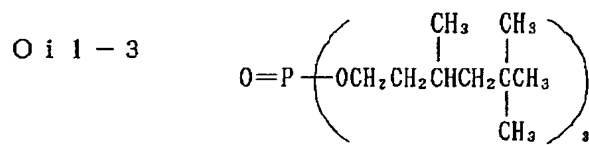
【化69】

CCCCCc1ccc(cc1)S(=O)(=O)NC(C)c2nc3c(ncn3C)C(C)C2Oc4ccc(cc4)C(=O)OCN#Cc1ccccc1OC(=O)C(C)(C)CNC(=O)c2ccc(O)c(NC(=O)C(F)(F)F)c2SCCC(=O)OClc1ccc(S(=O)(=O)NC(=O)NC(=O)Nc2c3ccccc3c4ccccc24)cc1C1=CC=C(C=C1)OC18H37

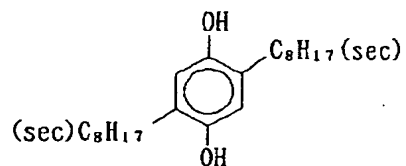
【化70】

O i l - 1 フタル酸ジブチル

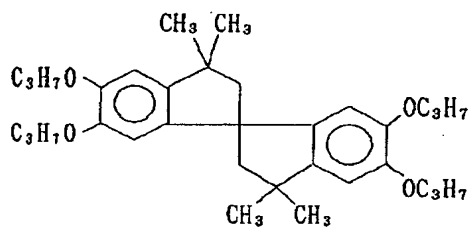
O i l - 2 リン酸トリクレジル



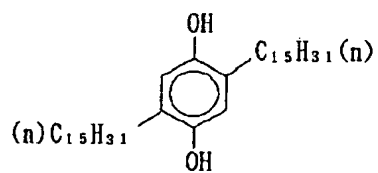
C p d - A



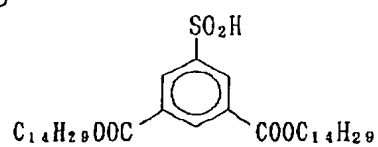
C p d - B



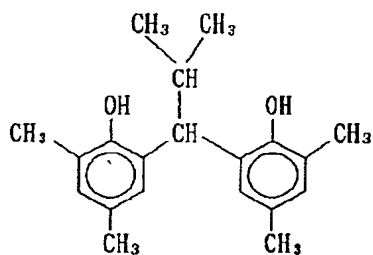
C p d - C



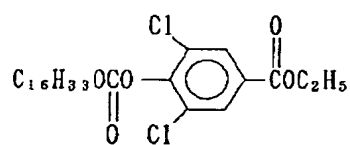
Cpd-D

【0189】
【化72】

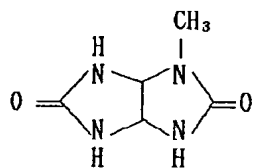
Cpd-E



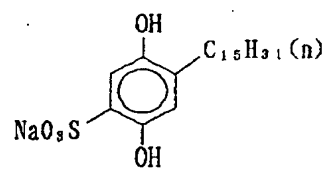
Cpd-F



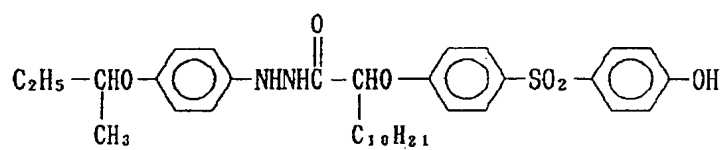
Cpd-H



Cp d - I



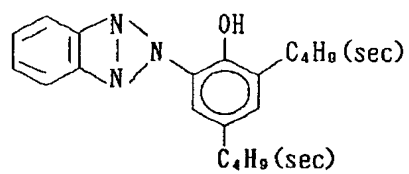
Cp d - L



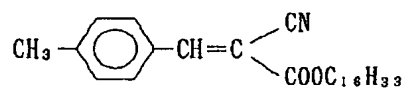
【0190】

【化73】

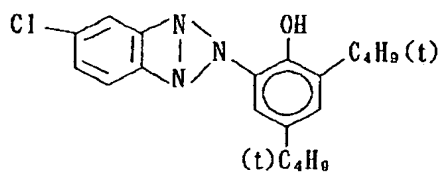
U-1



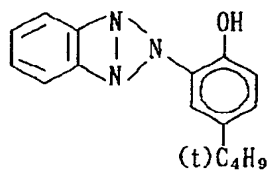
U-2



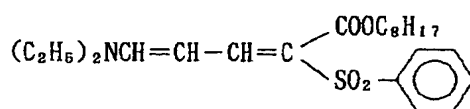
U-3



U-4



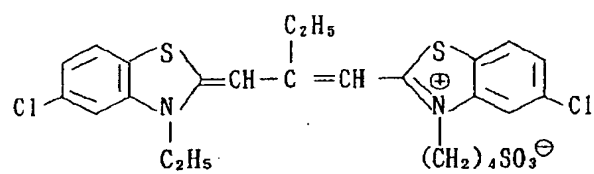
U-5



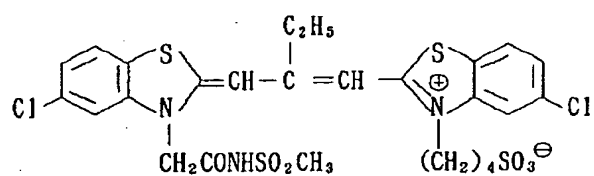
【0191】

【化74】

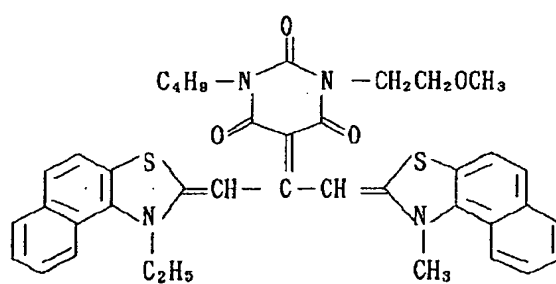
S-1



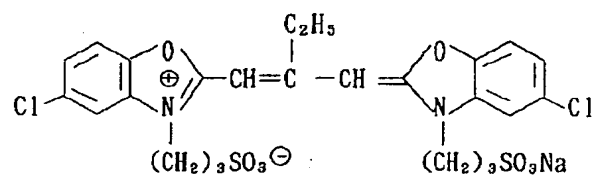
S-2



S-3



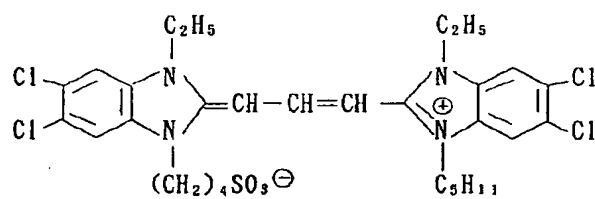
S-4



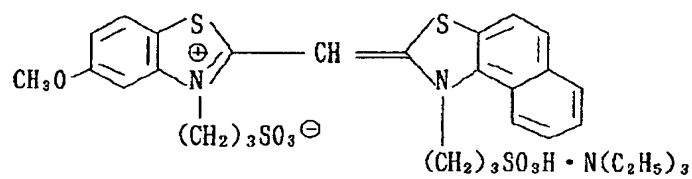
【0192】

【化75】

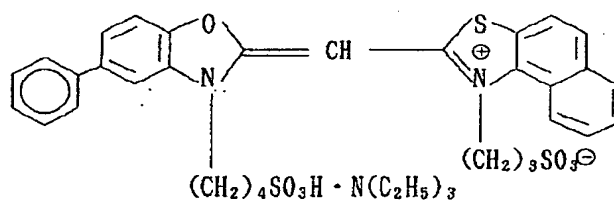
S - 5



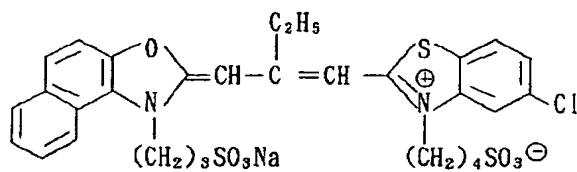
S - 6



S - 7



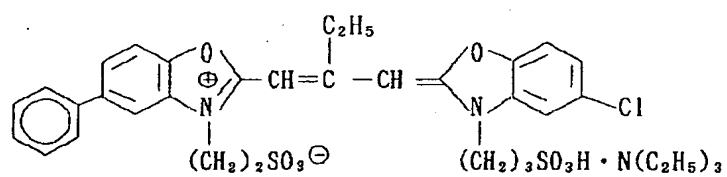
S - 8



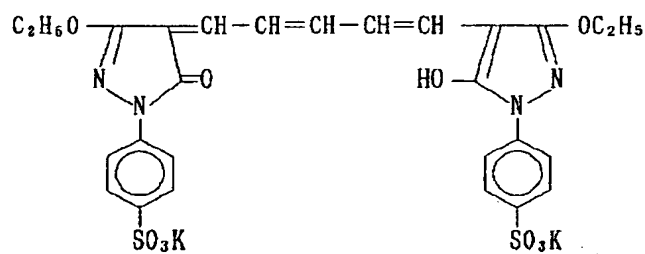
【 0 1 9 3 】

【 化 7 6 】

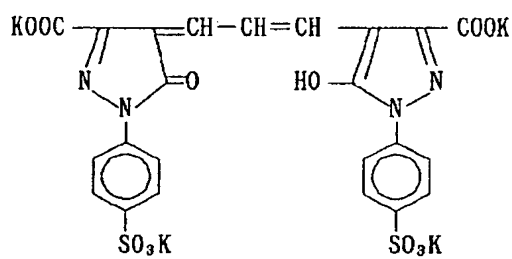
S-9



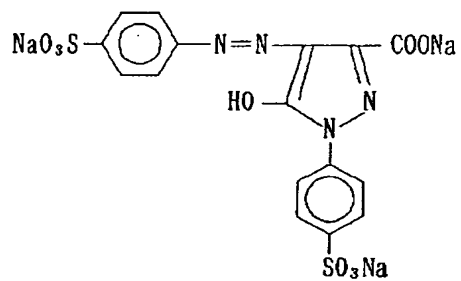
D-1



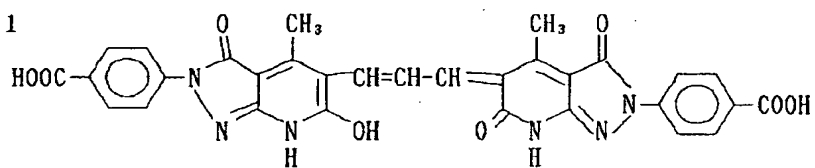
D-2



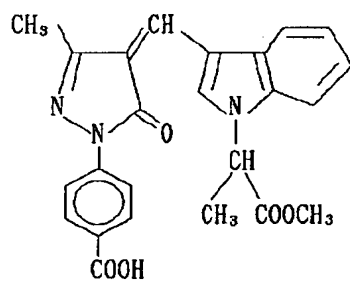
D-3



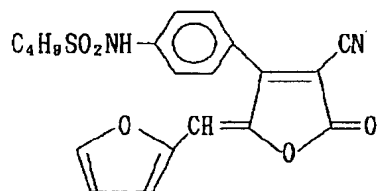
E-1



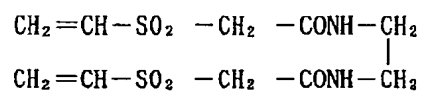
E-2



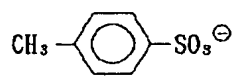
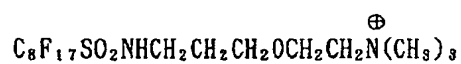
E-3



H-1



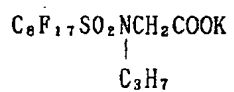
W-1



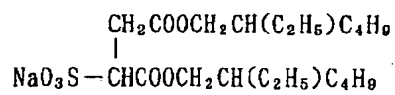
【0196】

【化79】

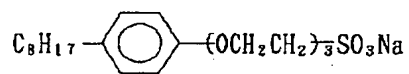
W-2



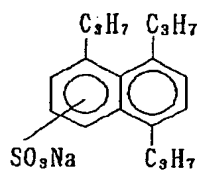
W-3



W-4



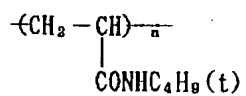
W-5



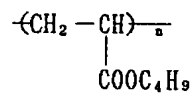
W-6



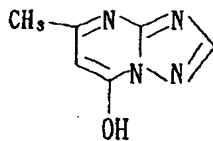
P-1



M-1



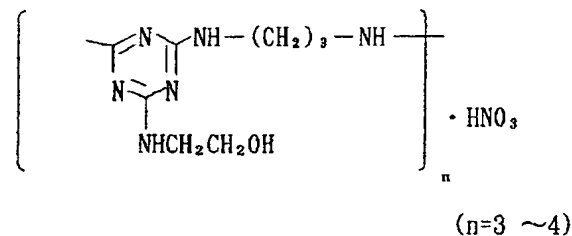
F-1



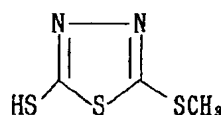
【0197】

【化80】

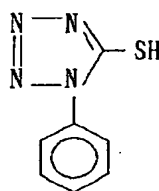
F-2



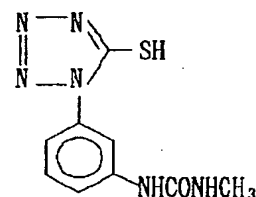
F-3



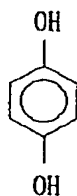
F-4



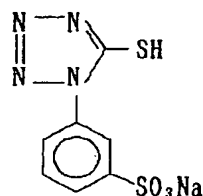
F-5



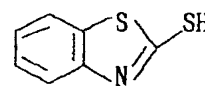
F-6



F-7



F-8



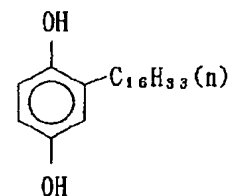
【0198】(試料102~116の作製) 試料101において、第2層に一般式(I)で表される本発明の化合物III-1を m^2 当たり 1.0×10^{-5} モル添加した他は試料101と全く同様にして試料102を、さらに試料102の第2層に特開昭50-133833記載の比較化合物1を 1.0×10^{-5} モル添加した他は試料102と全く同様にして試料103を作製し、さらに試料103の比較化合物1を本発明の化合物A-8、B-4、C-6、D-4、E-3にそれぞれ等モルで置き換えた他は試料103と全く同様にして試料104~108を作製した。また試料103~105において、第3層に表面及び内部をかぶらせた微粒子沃臭化銀乳剤A(平均粒径 $0.06 \mu\text{m}$ 、変動係数18%、AgI含量1モル%)および黄色コロイド銀をそれぞれ銀量で m^2 当たり 0.050 g 、 0.030 g となるように用い、第8層に表面及び内部をかぶらせた沃臭化銀乳剤B(平均粒径 $0.06 \mu\text{m}$ 、変動係数16%、AgI含量0.3モル%)を銀量で m^2 当たり 0.050 g 用いる他は試料103~105とそれぞれ全く同様

に試料109~111を作製した。さらに乳剤A、B、黄色コロイド銀、一般式(I)および(A)~(E)で表される化合物を複数の層に添加し、その他は試料101と同様にして試料112~116を作製した。

【0199】

【化81】

比較化合物1



【0200】作製した試料101から116の変更点を表4に一覧として示した。第4表中の-は添加なしの意味。

【0201】

【表4】

表4

試料	一般式(1)の化合物 (A)内は塗布量 10^{-2} g/m ² (B)内は塗布量 10^{-2} g/m ² (C)内は塗布量 10^{-2} g/m ² (D)内は塗布量 10^{-2} g/m ² (E)内は塗布量 10^{-2} g/m ²					一般式(1)の化合物 ()内は塗布量 10^{-2} g/m ²				一般式(A)~(E)の化合物 ()内は塗布量 10^{-2} g/m ²			
	第3層	第4層	第8層	第9層	第17層	第2層	第4層	第9層	第17層	第2層	第4層	第9層	第17層
101(比較例)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
102(比較例)	—	—	—	—	—	I-13 (10)	—	—	—	—	—	—	—
103(比較例)	—	—	—	—	—	I-13 (10)	—	—	—	比較1 (10)	—	—	—
104(比較例)	—	—	—	—	—	I-13 (10)	—	—	—	A-8 (10)	—	—	—
105(比較例)	—	—	—	—	—	I-13 (10)	—	—	—	B-4 (10)	—	—	—
106(比較例)	—	—	—	—	—	I-13 (10)	—	—	—	C-6 (10)	—	—	—
107(比較例)	—	—	—	—	—	I-13 (10)	—	—	—	D-4 (10)	—	—	—
108(比較例)	—	—	—	—	—	I-13 (10)	—	—	—	E-3 (10)	—	—	—
109(比較例)	Yc (5) (3)	—	B (5)	—	—	I-13 (10)	—	—	—	比較1 (10)	—	—	—
110(比較例)	Yc (5) (3)	—	B (5)	—	—	I-13 (10)	—	—	—	A-8 (10)	—	—	—
111(本発明)	Yc (5) (3)	—	B (5)	—	—	I-13 (10)	—	—	—	B-4 (10)	—	—	—
112(本発明)	Yc (5) (3)	—	Yc (3) (2)	—	—	I-13 (4)	I-13 (4)	I-13 (1)	I-13 (5)	A-4 (10)	—	—	—
113(本発明)	Yc (4)	B (1)	Yc (3) (2)	Yc (1)	A (1)	I-20 (6)	I-23 (5)	I-11-14 (2)	I-11-32 (2)	B-4 (5)	B-4 (5)	B-4 (5)	B-4 (5)
114(本発明)	Yc (4)	B (1)	Yc (3)	Yc (1)	A (1)	I-23 (25)	I-11-28 (5)	V-4 (2)	I-9 (10)	C-6 (10)	C-6 (5)	—	D-4 (5)
115(本発明)	B (5)	A (1)	A (3)	A (1)	A (1)	I-11-6 (6)	I-11-3 (5)	I-11-32 (5)	I-15 (5)	E-3 (5)	B-4 (5)	B-4 (5)	E-3 (5)
116(本発明)	A (9)	A (2)	A (6)	A (2)	A (2)	I-11-32 (5)	I-11-3 (5)	I-15 (2)	I-23 (2)	B-4 (5)	A-4 (10)	—	B-4 (5)

【0202】(試料101から116の評価)

【0203】保存性

このようにして作製した試料101~116について各2本のストリップス状の試料を用意し、1本を暗所で25℃相対湿度60%の条件(A条件)に、もう一方を45℃相対湿度80%の条件(B条件)でそれぞれ14日間保存した後、くさび形フィルターを通して白色露光を与え、後述の現像処理を施した。結果は赤感性感度の相対感度で表しA条件に対しB条件の相対感度が何%変化したかの絶対値を表5に示した。ここで相対感度とはシ

アン濃度の最低濃度+0.5の濃度を与える露光量の逆数である。

【0204】鮮鋭度

各試料について、白光でMTFパターンを通して露光を与え、上記同様の処理を行ってからマゼンタ色像のMTF値(10サイクル/mm)を測定し、鮮鋭度を比較した。結果は試料101のMTF値を1としたときの比率(MTF比)で表5に示した。

【0205】

【表5】

表5

試 料	保存性 (相対感度差%)	鮮鋭性 (MTF比率%)
101 (比較例)	2	100
102 (比較例)	10	105
103 (比較例)	7	103
104 (比較例)	2	103
105 (比較例)	2	102
106 (比較例)	2	102
107 (比較例)	5	103
108 (比較例)	5	103
109 (比較例)	12	106
110 (本発明)	2	112
111 (本発明)	2	112
112 (本発明)	2	110
113 (本発明)	5	114
114 (本発明)	2	112
115 (本発明)	2	110
116 (本発明)	5	110

【0206】表5より比較化合物だけでは保存性改良効果は不十分であるが、本発明の化合物を用いることで改良されることがわかる。さらにかぶらせたハロゲン化銀粒子やコロイド銀を添加する方法だけ、あるいは一般式(A)～(E)で表される化合物を添加するだけでは感

光材料の鮮鋭性が不十分であるが、両者を巧みに組み合わせることにより保存安定性を悪化させずに鮮鋭性に優れた感光材料を作製できることがわかる。

【0207】以下に処理工程及び処理液組成を示す。

処理工程	時間	温度	タンク容量	補充量
第一現像	6分	38℃	12リットル	2200ミリリットル/㎡
第一水洗	2分	38℃	4リットル	7500ミリリットル/㎡
反 転	2分	38℃	4リットル	1100ミリリットル/㎡
発色現像	6分	38℃	12リットル	2200ミリリットル/㎡
前漂白	2分	38℃	4リットル	1100ミリリットル/㎡
漂 白	6分	38℃	12リットル	220ミリリットル/㎡
定 着	4分	38℃	8リットル	1100ミリリットル/㎡
第二水洗	4分	38℃	8リットル	7500ミリリットル/㎡
最終リンス	1分	25℃	2リットル	1100ミリリットル/㎡

【0208】各処理液の組成は以下の通りであった。

〔第一現像液〕

〔タンク液〕

〔補充液〕

ニトリロー-N, N, N-トリメチレンホスホン

酸・5ナトリウム塩

1.5g

1.5g

ジエチレントリアミン五酢酸・5ナトリウム塩

2.0g

2.0g

亜硫酸ナトリウム

30g

30g

ハイドロキノン・モノスルホン酸カリウム

20g

20g

炭酸カリウム

15g

20g

重炭酸ナトリウム

12g

15g

1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシ

メチル-3-ピラゾリドン

1.5g

2.0g

臭化カリウム

2.5g

1.4g

チオシアン酸カリウム

1.2g

1.2g

ヨウ化カリウム

2.0mg

—

ジエチレングリコール

13g

15g

水を加えて

1000ミリリットル

1000ミリリットル

pH

9.60

9.60

pHは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。

【0209】

〔反転液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン 酸・5ナトリウム塩	3.0g	タンク液に同じ
塩化第一スズ・2水塩	1.0g	
p-アミノフェノール	0.1g	
水酸化ナトリウム	8g	
氷酢酸	15ミリリットル	
水を加えて	1000ミリリットル	
pH	6.00	

pHは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

【0210】

〔発色現像液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン 酸・5ナトリウム塩	2.0g	2.0g
亜硫酸ナトリウム	7.0g	7.0g
リン酸3ナトリウム・12水塩	36g	36g
臭化カリウム	1.0g	—
ヨウ化カリウム	90mg	—
水酸化ナトリウム	3.0g	3.0g
シトラジン酸	1.5g	1.5g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン・3/2 硫酸・1水塩	11g	11g
3,6-ジチアオクタン-1,8-ジオール	1.0g	1.0g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	11.80	12.00

pHは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。

【0211】

〔前漂白〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩・ 2水塩	8.0g	8.0g
亜硫酸ナトリウム	6.0g	8.0g
1-チオグリセロール	0.4g	0.4g
ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム付加物	30g	35g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	6.30	6.10

pHは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

【0212】

〔漂白液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩・ 2水塩	2.0g	4.0g
エチレンジアミン4酢酸・Fe(III)・アンモ ニウム・2水塩	120g	240g
臭化カリウム	100g	200g
硝酸アンモニウム	10g	20g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	5.70	5.50

pHは硝酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

【0213】

〔定着液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
チオ硫酸アンモニウム	80g	タンク液に同じ
亜硫酸ナトリウム	5.0g	〃
重亜硫酸ナトリウム	5.0g	〃
水を加えて	1000ミリリットル	〃
pH	6.60	

pHは酢酸又はアンモニア水で調整した。

【0214】

〔安定液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン	0.02g	0.03g
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニル エーテル (平均重合度10)	0.3 g	0.3 g
ポリマレイン酸 (平均分子量2,000)	0.1 g	0.15g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	7.0	7.0

【0215】実施例2

1) 支持体

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作製した。市販のポリエチレン-2, 6-ナフタレートポリマー100重量部と紫外線吸収剤としてTinuvin P.326 (チバ・ガイギーCiba-Geigy 社製) 2重量部とを常法により乾燥した後、300℃にて熔融後、T型ダイから押し出し140℃で3.0倍の縦延伸を行い、続いて130℃で3.0倍の横延伸を行い、さらに250℃で6秒間熱固定して厚さ90μmのPENフィルムを得た。さらに、その一部を直径20cmのステンレス巻き芯に巻付けて、110℃、48時間の熱履歴を与えた。

2) 下塗層の塗設

ゼラチン	3 g
蒸留水	25 ml
ソジウム α-スルホーギー 2-エチルヘキシル サクシネート	0.05 g
ホルムアルデヒド	0.02 g
サリチル酸	0.1 g
ジアセチルセルロース	0.5 g
p-クロロフェノール	0.5 g
レゾルシン	0.5 g
クレゾール	0.5 g
(CH ₂ =CHSO ₂ CH ₂ CH ₂ NHCO) ₂ CH ₂	0.2 g
トリメチロールプロパンのアジリジン3倍モル付加物	0.2 g
トリメチロールプロパントルエンジイソシアナートの 3倍モル付加物	0.2 g
メタノール	15 ml
アセトン	85 ml
ホルムアルデヒド	0.01 g
酢酸	0.01 g
濃塩酸	0.01 g

上記支持体は、その両面にコロナ放電処理、UV放電処理、さらにグロー放電処理、および火焰処理をした後、それぞれの面に下記組成の下塗液を塗布して、下塗層を延伸時高温面側に設けた。コロナ放電処理はピラーPillar社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、30cm幅支持体を20m/分で処理する。このとき、電流・電圧の読み取り値より、被処理物は0.375KV・A・分/m²の処理がなされた。処理時の放電周波数は、9.6KHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは、1.6mmであった。又UV放電処理は、75℃で加熱しながら放電処理した。さらにグロー放電処理は、円柱電極で3000Wで30秒間照射した。

【0216】3) バック層の塗設

下塗後の上記支持体の片方の面に、バック層として下記

組成の帯電防止層、磁気記録層、および滑り層を塗設した。

3-1) 帯電防止層の塗設

3-1-1) 導電性微粒子分散液(酸化スズ-酸化アンチモン複合物分散液)の調製

塩化第二スズ水和物230重量部と三塩化アンチモン23重量部をエタノール3000重量部に溶解し、均一溶液を得た。この溶液に、1Nの水酸化ナトリウム水溶液を前記溶液のpHが3になるまで滴下し、コロイド状酸化第二スズと酸化アンチモンの共沈澱を得た。得られた共沈澱を50℃に24時間放置し、赤褐色のコロイド状沈澱を得た。

【0217】赤褐色コロイド状沈澱を遠心分離により分離した。過剰なイオンを除くため、沈澱に水を加え遠心分離によって水洗した。この操作を3回繰り返して、過剰イオンを除去した。過剰イオンを除去したコロイド状沈

3-1-1) で作製の導電性微粒子分散液

ゼラチン

水

メタノール

P-クロロフェノール

レゾルシン

ポリオキシエチレン ノニルフェニルエーテル

20 重量部

2 重量部

27 重量部

60 重量部

0.5 重量部

2 重量部

0.01重量部

得られた導電性膜の抵抗は、 $10^{8.0} \Omega \text{cm}$ (100V)であり、優れた帯電防止性能を有するものであった。

3-2) 磁気記録層の塗設

磁性体Co-被着 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (長軸0.14 μm 、単軸0.03 μm の針状、比表面積41 m^2/g 、飽和磁化89 emu/g 、表面は酸化アルミと酸化珪素でそれぞれ Fe_2O_3 の2重量%で表面処理されている、保磁力930 Oe 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比は6/94) 1100 g を水220 g 及び

上記表面処理済み磁気粒子

ジアセチルセルロース

メチルエチルケトン

シクロヘキサノン

1000 g

17 g

100 g

100 g

さらに、以下の処方ですンドミル(1/4G)で200

上記混練品

ジアセチルセルロース

メチルエチルケトン

シクロヘキサノン

100 g

60 g

300 g

300 g

さらにジアセチルセルロースと、硬化剤としてトリメチロールプロパン-トルエンジイソシアナートの3倍モル付加物をバインダーに対して20wt%添加した。得られた液の粘度が約80 cp となるように、等量のメチルエチルケトンとシクロヘキサノンで希釈した。又、塗布は、上記の導電性層の上にバーコーターで膜厚が1.2 μm となるように行なった。磁性体の量は62 mg/m^2 となるように塗布した。またマツト剤としてシリカ粒子(0.3 μm)と研磨剤の酸化アルミ(0.5 μm)をそれぞれ10 mg/m^2 となるように添加した。乾燥は11

ジアセチルセルロース

25 mg/m^2

澱200重量部を水1500重量部に再分散し、650℃に加熱した焼成炉に噴霧し、青味があった平均粒径0.005 μm の酸化スズ-酸化アンチモン複合物の微粒子粉末を得た。この微粒子粉末の比抵抗は5 $\Omega \cdot \text{cm}$ であった。上記の微粒子粉末40重量部と水60重量部の混合液をpH7.0に調製し、攪拌機で粗分散の後、横型サンドミル(商品名ダイノミル; WILLYA. BAC HOFENAG製)で滞留時間が30分になるまで分散して調製した。この時の二次凝集体の平均粒径は約0.04 μm であった。

【0218】3-1-2) 導電性層の塗設

下記の処方による導電性層を乾燥膜厚が0.2 μm になるように塗布し、115℃で60秒間乾燥した。

ポリ(重合度16)オキシエチレンプロピル トリメトキシシランのシランカップリング剤を150 g 添加して、オープンナーで3時間良く混練した。この粗分散した粘性のある液を70℃で1昼夜乾燥し、水を除去した後、110℃、1時間加熱して表面処理をした磁気粒子を作製した。さらに以下の処方、再びオープンナーにて混練した。

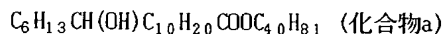
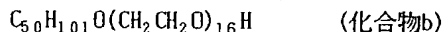
【0219】

rpm、4時間微細分散した。

5℃、6分実施した(乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115℃となっている)。X-ライトのステータスMでブルーフィルターを用いた時の、磁気記録層のD^Bの色濃度の増加分は、約0.1であった。また、磁気記録層の飽和磁化モーメントは4.2 emu/m^2 、保磁力923 Oe 、角形比は65%であった。

【0220】3-3) 滑り層の調製

下記処方液を化合物の固形分塗布量が下記のようになるように塗布し、110℃で5分乾燥させて滑り層を得た。

6 mg/m²9 mg/m²

なお、化合物a／化合物b（6：9）は、キシレンとプロピレングリコールモノメチルエーテル（容量比1：1）溶媒中で105℃に加熱、溶解し、この液を10倍量のプロピレングリコールモノメチルエーテル（25℃）に注加して微細分散液とした。さらに5倍量のアセトン中で希釈した後、高圧ホモジナイザー（200気圧）で再分散し、分散物（平均粒径0.01μm）にしてから添加して用いた。得られた滑り層の性能は、動摩擦係数0.06（5mmφのステンレス硬球、荷重100g、スピード6cm/minute）、静摩擦係数0.07（クリップ法）であり、優れた特性を有する。また後述する乳剤面との滑り特性も動摩擦係数0.12であった。

【0221】4）感材層の塗設と評価

次に、前記で得られたバック層の反対側に、実施例1と

同じ感材層を重層塗布し、得られた試料に対し実施例1と同様の評価を行ったところ本発明の効果は同様に発現した。

【0222】実施例3

特開平1-158431における実施例1の感光材料と同じ構成の試料301を作成し、試料301の第3層に、m²あたり1.0×10⁻⁵モルの本発明の一般式（I）の化合物III-3とm²あたり、1.0×10⁻⁴モルの一般式（B）の化合物B-4を添加した他は試料301と全く同様に試料302を作成した。試料301、302に対し本特許の実施例1と同じ評価を行った（現像処理は特開平1-158431の実施例1記載のもの）ところ本発明の効果は本特許の実施例1と同様に発現した。

【手続補正書】

【提出日】平成7年10月3日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0106

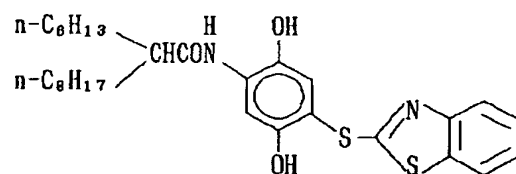
【補正方法】変更

【補正内容】

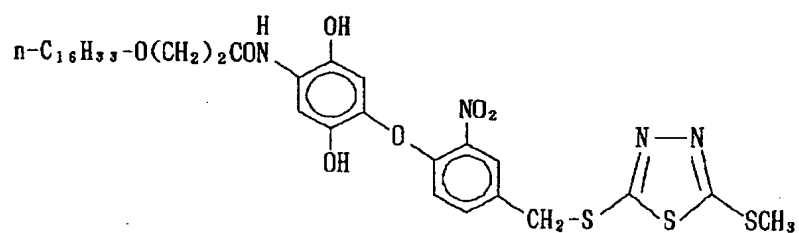
【0106】

【化32】

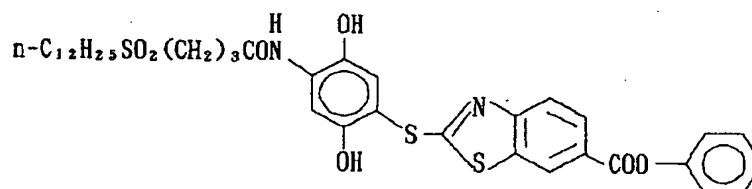
III-22



III-23



III-24



【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0108

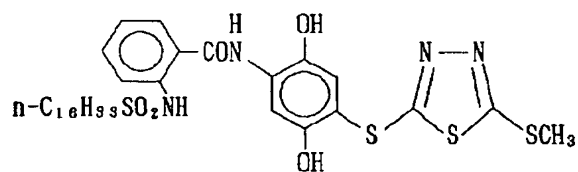
【補正方法】変更

【補正内容】

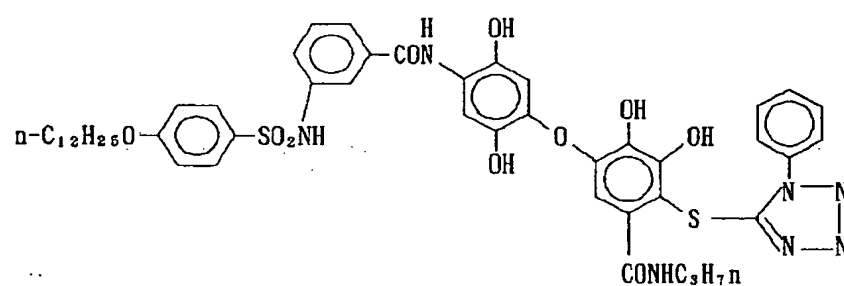
【0108】

【化34】

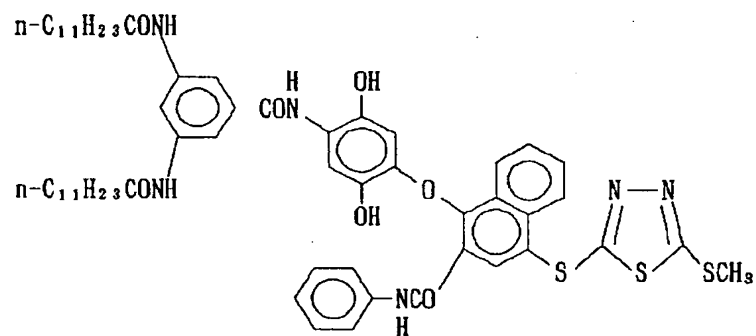
III-28



III-29



III-30



【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0123

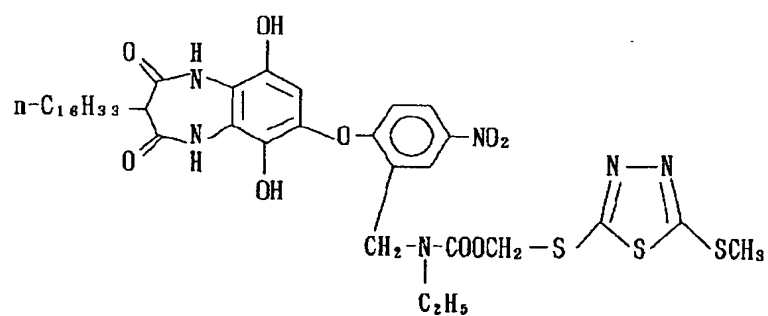
【補正方法】変更

【補正内容】

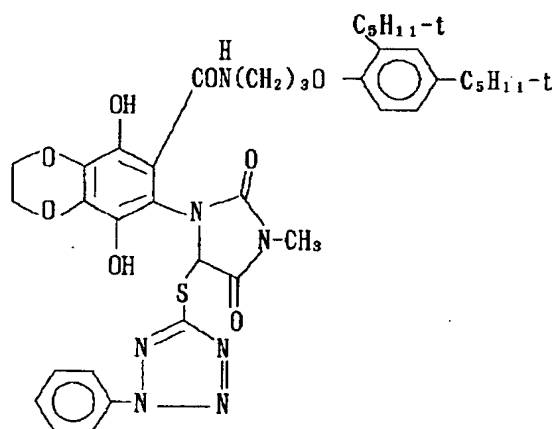
【0123】

【化49】

IV-18



IV-19



IV-20

